ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MARDI 24 MAI 1904.

PRÉSIDENCE DE M. MASCART.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSICO-CHIMIE. — *Sur les limites de sensibilité des odeurs et des émanations;* par M. **Berthelot**.

« 1. Les découvertes qui se multiplient chaque jour dans l'étude des émanations soulèvent une question capitale, celle de l'ordre de grandeur des quantités de matière manifestées par cet ordre de phénomènes. Quelques personnes qui s'occupent de ces intéressants problèmes ont pensé qu'il pourrait être utile de comparer ces quantités de matière avec celles qui sont manifestées par les odeurs, et avec les limites de sensibilité établies à cet égard par les expériences précises que j'ai publiées en 1901 dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, Tome XXII, p. 460.

» 2. Je rappellerai que ces expériences ont été exécutées en examinant l'odeur acquise par l'air contenu dans une jauge de *un centimètre cube*, isolée de tout autre vase; c'est-à-dire sur un volume parfaitement défini de gaz mis en contact avec les organes olfactifs, et contenant lui-même un poids exactement connu de matière odorante. Il est indispensable pour ce genre d'essais de définir rigoureusement les deux données de volume et de poids dans les expériences.

» 3. Si l'on veut rendre ces données comparables à celles des études sur les émanations, il convient de tenir compte du poids initial de matière à émanation et du volume gazeux dans lequel cette émanation se trouve répartie au bout d'un temps donné; ce volume étant complètement renouvelé lors de chaque opération d'extraction de l'émanation, lorsqu'on cherche à épuiser celle-ci par voie de distillation à travers des tubes et robi-

nets convenablement disposés, c'est-à-dire en agissant dans les conditions ordinaires de ce genre d'opérations.

» 4. Ceci étant admis, prenons un exemple précisé par mes expériences, celui de l'iodoforme, dont chacun connaît l'odeur tenace et pénétrante, ainsi que la faible volatilité.

» D'après les mesures exactes relatées dans mon Mémoire, la limite de sensibilité de l'organe olfactif de l'opérateur était voisine d'un centième de billionième de gramme, contenu dans la jauge d'un centimètre d'air. Il fallait plusieurs heures pour que l'odeur, introduite au centre d'un vase, parvînt à l'extrémité du tube plus étroit, au fond duquel était déposée la jauge exploratrice. La circulation de l'air avait lieu d'ailleurs librement entre le vase, le tube et la jauge.

» 5. Supposons maintenant une expérience exécutée avec l'iodoforme, dans des conditions analogues à celles de la distillation d'un corps à émanation : un gramme de matière, par exemple, étant déposé dans une petite capacité, communiquant par un tube distillatoire pourvu de robinet avec un récipient d'une capacité de 100 centimètres cubes, où la matière volatilisée est recueillie. Admettons, pour préciser les idées, qu'il faille 1 heure pour que cet espace renferme une dose de matière odorante, susceptible d'être manifestée avec la jauge d'un centimètre cube; le récipient étant enlevé au bout de ce temps et remplacé par un récipient semblable, sur lequel on exécute une seconde opération, et ainsi de suite.

» Dans les conditions ainsi définies, un gramme d'iodoforme perdrait un billionième de gramme en une heure. En répétant les opérations pendant une année entière, d'une façon continue, il perdra $365 \times 24 = 8760$ billionièmes de gramme, soit une quantité un peu inférieure à un centième de milligramme. Il faudrait dès lors cent années pour que le gramme de matière eût perdu un milligramme.

» Si l'on avait opéré avec le musc, les poids perdus seraient beaucoup plus petits : mille fois peut-être, d'après certaines estimations, non accompagnées d'ailleurs de pesées aussi précises que les précédentes.

» Je donne ces chiffres uniquement à titre comparatif et pour montrer combien il serait délicat de conclure à la décomposition d'un élément chimique, d'après l'apparition de certaines propriétés d'un autre élément, telles que les caractères spectroscopiques. Quelle que soit d'ailleurs la certitude de ce genre de mesures, leur sensibilité est de l'ordre de celle des caractères olfactifs. Des traces extrêmement minimes de corps étrangers contenus dans une masse principale constituée par un élément, bien défini

d'ailleurs, peuvent être constatées de cette façon, sans qu'il soit facile ou même praticable d'en épuiser cette masse principale; même si elle ne renfermait qu'un poids inférieur à un millième de ces corps étrangers. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le γ-diphénylanthracène et le dihydrure de γ-diphénylanthracène symétriques.* Note de MM. **A. Haller** et **A. Guyot.**

« Dans notre dernière Communication [1], nous avons montré les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir du dihydrure d'anthracène γ-dihydroxylé-γ-diphénylé symétrique [2], et nous avons émis l'hypothèse que la formation de ce dérivé pouvait être précédée de celle du phényloxanthranol. En effet, si l'on fait tomber goutte à goutte d'un entonnoir à robinet une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium dans de l'éther anhydre tenant en suspension un léger excès d'anthraquinone, qu'on chauffe pendant quelque temps et qu'on traite finalement par de l'acide chlorhydrique très étendu, on obtient après filtration, pour séparer l'excès d'anthraquinone, et évaporation de l'éther une abondante cristallisation de phényloxanthranol presque pur qui a été identifié avec le phényloxanthranol de M. Baeyer [2].

» Il en possède le point de fusion (207, non corr.) et la composition.

» Ce phényloxanthranol soumis à son tour à l'action du bromure de phénylmagnésium fournit, avec un rendement de 50 pour 100 seulement, le *diol* symétrique avec toutes les propriétés décrites antérieurement. Nous attribuons ce mauvais rendement à l'influence perturbatrice exercée par le OH carbinolique du phényloxanthranol, cet hydroxyle agissant lui-même sur le bromure de phénylmagnésium. En effet, lorsqu'on remplace dans cette préparation le phényloxanthranol par un éther méthylique [3]

$$\begin{array}{c} CH^3O \quad C^6H^5 \\ \diagdown \; \diagup \\ C \\ C^6H^4 - \langle \; \rangle C^6H^4 \\ \diagdown \; \diagup \\ CO \end{array}$$

---

[1] A. Haller et A. Guyot, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 327.

[2] C'est par erreur que, dans notre dernière Communication, nous avons attribué aux solutions de ce diol une forte fluorescence bleu violacé. Le produit pur n'est pas fluorescent, mais il le devient rapidement par réduction au contact d'un grand nombre de substances organiques.

[3] A. Haller et A. Guyot, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XVII, 1897, p. 877.

on obtient, avec un rendement presque théorique, l'*éther monométhylique du dihydrure d'anthracène γ-dihydroxylé, γ-diphénylé symétrique*

$$\begin{array}{ccccc} CH^3O & \diagdown & & \diagup & C^6H^5 \\ & & C & & \\ C^6H^4 & \diagup & & \diagdown & C^6H^4 \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & HO & C & & \\ & & & \diagdown & C^6H^5 \end{array}$$

Ce composé se présente sous la forme de beaux cristaux incolores, fondant à 274° (non corr.), également solubles en bleu indigo dans l'acide sulfurique concentré, et possédant la plupart des réactions du diol lui-même.

» L'*éther dichlorhydrique du diol*

$$\begin{array}{ccccc} & & & \diagup & C^6H^5 \\ & Cl & C & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ C^6H^4 & & & & C^6H^4 \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & C & & \\ Cl & \diagup & & \diagdown & C^6H^5 \end{array}$$

se précipite en feuillets nacrés, fondant vers 178°, en se décomposant, lorsqu'on traite par l'alcool chlorhydrique une solution du diol dans l'acide acétique cristallisable et bouillant. On peut remplacer, dans cette préparation, le diol par son éther monométhylique, mais le rendement est moins satisfaisant. Il se dissout également en bleu dans l'acide sulfurique avec dégagement de HCl et possède une tendance très prononcée à se transformer en diphénylanthracène par perte de 2^{at} de chlore :

$$\begin{array}{ccccc} Cl & \diagdown & & \diagup & C^6H^5 \\ & & C & & \\ C^6H^4 & \diagup & & \diagdown & C^6H^4 \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & C & & \\ Cl & \diagup & & \diagdown & C^6H^5 \end{array} = Cl^2 + \begin{array}{ccccc} & & & \diagup & C^6H^5 \\ & & C & & \\ C^6H^4 & \diagup & | & \diagdown & C^6H^4. \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & C & & \\ & & & \diagdown & C^6H^5 \end{array}$$

C'est donc un agent oxydant et chlorurant énergique qui réagit vivement sur la plupart des amines et des phénols, qui oxyde et transforme la diméthylaniline en colorants violets. Nous avons pu isoler, dans presque toutes ces réactions, du γ-*diphénylanthracène symétrique* :

$$\begin{array}{ccccc} & & & \diagup & C^6H^5 \\ & & C & & \\ C^6H^4 & \diagup & & \diagdown & C^6H^4. \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & C & & \\ & & & \diagdown & C^6H^5 \end{array}$$

Ce carbure s'obtient beaucoup plus facilement, et très pur du premier jet, lorsqu'on traite une solution acétique et bouillante du diol par du zinc en

poudre, ou par de l'iodure de potassium. Dans ce dernier cas, il y a mise en liberté d'iode

$$
C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} HOC\diagup C^6H^5 \\ \diamond \\ HOC\diagdown C^6H^5 \end{array}\right\rangle C^6H^4 + 2HI = 2H^2O + I^2 + C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} C\diagup C^6H^5 \\ \diamond \\ C\diagdown C^6H^5 \end{array}\right\rangle C^6H^4.
$$

» Il prend encore naissance par réduction de l'éther monométhylique du diol, par simple fusion de l'éther dichlorhydrique décrit plus haut, par l'oxydation à l'air du dihydrure correspondant. Enfin, nous avons également observé sa formation en quantité considérable, par ébullition prolongée d'une solution de diol dans la nitrobenzine commerciale.

» Le produit pur cristallise dans le sulfure de carbone en volumineux cristaux d'un jaune ambré ressemblant aux octaèdres du soufre; il fond à 240° (non corrigé) et se sublime sans décomposition vers 270°. Il ne donne plus de coloration avec l'acide sulfurique, mais se sulfone facilement. La benzine et ses homologues le dissolvent, tandis qu'il est très peu soluble dans l'acide acétique glacial et l'alcool. Toutes ses solutions (à l'exception de celles dans le sulfure de carbone) ainsi que les solutions aqueuses de ses dérivés sulfonés possèdent une fluorescence bleu violacé de toute beauté. On sait que l'anthracène et le phénylanthracène manifestent également en solution une fluorescence bleu violacé. Il régénère le diol primitif lorsqu'on le traite par le bichromate de potasse en solution acétique.

» *Dihydrure d'anthracène diphénylé symétrique* : $C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} HC\langle^{C^6H^5}_{} \\ HC\langle_{C^6H^5} \end{array}\right\rangle C^6H^4$. — Ce composé résulte de l'action prolongée de l'amalgame de sodium sur le carbure précédent mis en suspension dans l'alcool. L'opération est terminée lorsque la fluorescence de la liqueur a disparu.

» Pour l'obtenir cristallisé on le dissout dans le toluène bouillant et l'on ajoute de l'alcool à la dissolution. Il se dépose alors sous la forme de fines aiguilles qui ne jouissent plus de la fluorescence quand elles sont fraîchement préparées, mais dont les solutions ne tardent pas à redevenir fluorescentes, phénomène qui doit être attribué à une oxydation de l'hydrure du diphénylanthracène. Ce dernier carbure semble donc être le terme

stable vers lequel tendent tous les composés que nous venons d'étudier.

» Comme la plupart des hydrures appartenant à cette classe de composés, le dihydrure de diphénylanthracène perd de l'hydrogène quand on le chauffe à une température élevée. Aussi n'avons-nous pas réussi à déterminer avec certitude le point de fusion de ce corps. Cette constante, prise sur un échantillon fraîchement préparé, bien cristallisé et séché dans le vide à l'abri de la lumière, est de 218°.

» Notre produit ne semble donc pas être identique au dihydrure de diphénylanthracène symétrique, fondant à 164°,2, obtenu par Linebarger dans l'action du chlorure de benzylidène sur le triphénylméthane en présence du chlorure d'aluminium (1). »

PHYSIQUE. — *Sur quelques faits nouveaux observés au moyen d'un écran phosphorescent*. Note de M. E. Bichat.

« L'observation des effets produits sur un écran à sulfure de calcium phosphorescent par l'ozone ou par le gaz de l'air liquide m'engagea à rechercher si d'autres gaz ne produiraient pas un effet analogue. Ces corps, préparés sans prendre de précautions spéciales pour leur dessiccation, étaient renfermés dans des tubes en verre mince scellés à la lampe; les tubes, tenus à la main, étaient approchés de l'écran à sulfure; ils produisirent tous un effet plus ou moins énergique et il me sembla que les gaz composés, formés sans condensation comme l'acide chlorhydrique et l'oxyde de carbone, produisaient une action beaucoup plus faible que les gaz formés avec condensation, comme le protoxyde d'azote et l'ammoniaque.

» Mais les effets que l'on observe changent complètement si l'on modifie le mode d'observation. Au lieu de tenir le tube à la main, on le place sur un support isolant, un support en bois sec par exemple, puis on place l'écran à sulfure phosphorescent sur un autre support. Dans ces conditions, l'effet, sur l'écran, du gaz renfermé dans le tube se manifeste par un changement périodique de l'éclat du sulfure : cet éclat augmente, puis diminue, puis augmente de nouveau, et ainsi de suite; on observe de véritables oscillations de sa luminosité.

» Pour faire l'observation dans de bonnes conditions et, surtout, pour empêcher l'action des autres corps placés dans le voisinage, il convient

(1) Linebarger, *Am. chem. Journ.*, t. XIII, p. 556.

d'opérer de la façon suivante : dans un panneau en bois peint à la céruse on pratique une petite ouverture que l'on ferme avec une plaque de plomb oxydé munie, au niveau de l'ouverture, d'une fente de 4^{cm} à 5^{cm} de hauteur et de 2^{mm} de largeur. Derrière cette fente on met le tube et on l'observe avec un écran à sulfure placé à 1^{m} de distance environ. Cet écran est constitué par un morceau de papier noir sur lequel on a déposé quelques petites taches circulaires de sulfure de calcium suivant une ligne verticale ou, mieux, par un carton percé d'une fente étroite dans laquelle on a tassé du sulfure pulvérulent.

» Dans ces conditions, on observe avec la plus grande facilité les variations périodiques d'éclat décrites plus haut. Ce ne sont pas d'ailleurs des oscillations rétiniennes, car elles cessent dès qu'on supprime la source ou si l'on interpose un écran en plomb oxydé. Leur période varie avec la nature du gaz et avec la température, dans des conditions qui restent à déterminer.

» Les gaz renfermés dans des tubes ne sont pas les seuls corps qui produisent ce phénomène. Si, derrière la fente, on place un tube droit de 4^{mm} à 5^{mm} de diamètre, ouvert aux deux bouts, il suffit de faire passer un courant d'air dans ce tube, soit avec un soufflet, soit avec une trompe, pour que l'écran phosphorescent, placé de l'autre côté, manifeste des variations d'éclat. On les observe même en agitant simplement l'air derrière la fente, avec la main. On les observe encore si, derrière la fente, et au-dessous d'elle on place une lame métallique horizontale que l'on chauffe légèrement. Si on laisse refroidir cette lame, on constate que la période d'oscillation augmente avec le temps ; les variations d'éclat de l'écran ne cessent que quand la lame est revenue à la température du laboratoire.

» Certains corps, comme le bois peint à la céruse et le cuivre, sont opaques pour ces sortes de radiations ; d'autres, au contraire, comme le zinc, sont transparents.

» Je me suis demandé si l'action des tubes contenant des gaz ne tiendrait pas à ce que les différents points du tube ne sont pas à la même température. Pour uniformiser la température j'ai renfermé le tube à gaz entouré de ouate dans un tube de cuivre épais fermé à ses deux extrémités et portant une petite ouverture fermée par une lame de zinc soudée au tube de cuivre. L'appareil ayant été abandonné à lui-même dans le laboratoire n'a pas cessé de produire les variations d'éclat du sulfure. On peut admettre cependant que, dans ces conditions, la température est bien uniforme le long du tube.

» Les gaz ne sont pas d'ailleurs les seuls corps qui produisent cette

action : le phénomène est beaucoup plus général ; on peut dire que la plupart des corps solides, liquides ou gazeux observés dans les conditions précédemment indiquées manifestent leur présence en produisant les variations périodiques d'éclat du sulfure de calcium phosphorescent. Un flacon contenant un produit chimique quelconque placé derrière la fente agit comme les gaz. Il y a cependant quelques rares exceptions : je n'ai rien observé, par exemple, avec un flacon contenant de l'amiante et les effets sont presque nuls avec des flacons contenant de la potasse caustique ou de la baryte caustique bien sèches. Du chlorure de sodium bien sec ne donne à peu près rien ; l'iodure de sodium ou de potassium est très actif.

» Un être humain placé sur un tabouret isolant, un cobaye placé dans un bocal en verre produisent des oscillations analogues de la luminosité de l'écran phosphorescent au moyen duquel on les observe.

» Voici encore un fait fort curieux à observer : derrière la fente, on place un tube à essai contenant de l'eau pure ; l'éclat du sulfure reste sensiblement constant ; vient-on à laisser tomber dans l'eau une parcelle de chlorure de sodium, on voit aussitôt les variations d'éclat du sulfure se produire. Les oscillations, d'abord très rapides au moment où la dissolution commence, deviennent ensuite, peu à peu, plus lentes, pour disparaître quand la dissolution et la diffusion sont complètement terminées. Au bout de 24 heures, l'eau salée ne produit plus aucune variation appréciable de l'éclat du sulfure.

» Si, enfin, derrière la fente, on met un tube contenant une dissolution très étendue d'acide chlorhydrique, on voit des oscillations assez lentes de l'éclat de l'écran ; si l'on approche du tube un flacon débouché, contenant de l'ammoniaque, les oscillations deviennent extrêmement rapides.

» Tous ces faits montrent que les variations d'éclat d'un écran phosphorescent manifestent avec une grande délicatesse tous les changements qui se produisent dans un corps sous les influences les plus diverses d'ordre physique, chimique ou physiologique.

» Il était intéressant de chercher l'influence que peuvent avoir sur ce phénomène les anesthésiques dont l'action, d'après les expériences de M. Edouard Meyer et de M. Jean Becquerel, paraît si efficace sur l'émission des rayons N par les plantes ou par les corps inertes, comme le sulfure de calcium phosphorescent ou le sable insolé.

» Pour résoudre cette question, le corps à étudier était renfermé dans un flacon en verre fermé par un bouchon muni de deux tubes à dégagement. Au moyen d'une trompe, on pouvait, à volonté, faire passer dans

le flacon de l'air pur ou de l'air chargé de vapeurs de chloroforme. Dans tous les cas, les variations d'éclat de l'écran cessent dès que les vapeurs de chloroforme pénètrent dans le flacon; elles se produisent de nouveau si l'on remplace ces vapeurs par de l'air pur. Il suffit d'ailleurs de traces de chloroforme. Si l'on fait l'expérience avec un cobaye, les variations d'éclat cessent avant que l'animal paraisse incommodé par la petite quantité de chloroforme mélangé à l'air qu'il a respiré momentanément.

» Pour répéter ces expériences, il est nécessaire d'avoir séjourné, auparavant, pendant un certain temps, un quart d'heure par exemple, dans l'obscurité; c'est alors, seulement, que l'œil peut bien apprécier les variations d'éclat de l'écran phosphorescent. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation directe des homologues de l'aniline.* Note de MM. **Paul Sabatier** et **J.-B. Senderens.**

« Dans une récente Communication (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 457) nous avons indiqué que l'hydrogénation directe de l'aniline, pratiquée selon notre méthode générale en présence de nickel réduit, permet de la transformer en cyclohexylamine $NH^2C^6H^{11}$; mais, par suite d'une action dissociante secondaire qu'exerce le métal, la cyclohexylamine donne naissance, en proportions importantes, à des amines qui n'avaient pas encore été décrites : la dicyclohexylamine et la cyclohexylaniline.

» Il était permis de prévoir que les amines homologues de l'aniline se comporteraient d'une manière semblable et pourraient fixer dans les mêmes conditions 6^{at} d'hydrogène. Ces homologues sont de deux sortes : les unes dérivent de l'aniline par des substitutions forméniques dans le groupe amidé; dans les autres, les substitutions ont lieu dans le noyau aromatique : ce sont les toluidines, xylidines, etc.

» 1° Pour les amines du premier groupe (méthyl- ou éthylanilines), l'hydrogénation par le nickel entre 160° et 180° peut avoir lieu régulièrement.

» La production d'amines condensées dues à une formation d'ammoniaque, qui avait lieu dans le cas de l'aniline, était ici impossible pour les amines tertiaires, où il ne reste plus d'hydrogène fixé à l'azote, peu vraisemblable pour les amines secondaires où la réaction ne pourrait intervenir qu'aux dépens de 3^{mol} d'amine. On trouve, en effet, qu'il se forme un produit unique, dû à la fixation de 6^{at} d'hydrogène : c'est toujours une

amine énergique, incolore, et ne se colorant pas avec le temps, qui bleuit le tournesol et se combine énergiquement aux acides; les chlorhydrates et les chloroplatinates sont très solubles.

» La seule réaction accessoire, d'ailleurs très faible, est la production d'un peu d'amine forménique et de benzène, transformé lui-même en cyclohexane; mais, si le métal est à une température trop haute, il peut y avoir élimination de carbure forménique avec production d'aniline, ou bien, selon une réaction bien connue, formation d'amine substituée dans le noyau; cette dernière ou l'aniline pouvant alors donner les produits plus ou moins compliqués de leur hydrogénation propre.

» L'*éthylaniline* $C^6H^5.NH.C^2H^5$ (qui bout à 204°) fournit facilement la cyclohexyléthylamine $C^6H^{11}.NH.C^2H^5$, qui bout à 164° (corr.), $d_0^0 = 0,868$; elle a une odeur de marée qui rappelle celle de l'éthylamine. Avec l'isocyanate de phényle, elle fournit l'urée composée :

$$CO\left\langle\begin{array}{l}NH.C^6H^5\\N.C^2H^5.C^6H^{11}\end{array}\right.$$

qui cristallise aisément de l'alcool chaud en belles lames rhombiques incolores qui fondent à 125° (corr.).

» En partant de même de l'isosulfocyanate de phényle, on obtient l'urée sulfurée correspondante en petits cristaux blancs associés en masses vermiculées, fondant à 126°.

» La *diéthylaniline* $C^6H^5.N(C^2H^5)^2$ (qui bout à 213°) fournit aisément la cyclohexyldiéthylamine $C^6H^{11}.N(C^2H^5)^2$, qui bout à 193° (corr.), d'odeur un peu végétale. $d_0^0 = 0,872$.

» La *diméthylaniline* $C^6H^5.N(CH^3)^2$ est facilement hydrogénée, et fournit la cyclohexyldiméthylaniline $C^6H^{11}.N(CH^3)^2$, d'odeur de marée, qui bout à 165° (corr.). $d_0^0 = 0,876$.

» L'hydrogénation s'est montrée beaucoup moins aisée avec la *méthylaniline* $C^6H^5.NH.CH^3$: nous avons péniblement préparé la cyclohexylméthylaniline $C^6H^{11}.NH.CH^3$, liquide d'odeur intense de méthylamine, bouillant vers 145°.

» Peut-être la méthylaniline qui nous a servi renfermait-elle des traces de substances capables de paralyser et même de détruire l'activité catalysante du nickel. Nous poursuivons l'étude de ces amines.

» 2° Les complications rencontrées dans l'hydrogénation de l'aniline devaient sans doute se retrouver dans celle des anilines substituées dans le noyau, telles que les toluidines. C'est, en effet, ce qui a lieu. En opérant

au-dessous de 200° sur la *métatoluidine*, nous avons pu isoler trois produits distincts : l'un, bouillant vers 150° sous la pression normale, est l'hexahydrométatoluidine, ou méthocyclohexylamine $CH^3.C^6H^{10}.NH^2$; les autres distillent sous 20mm à 145° et 175°, et sont sans doute la diméthocyclohexylamine et la méthocyclohexylaniline.

» Malheureusement, l'hydrogénation de la métatoluidine se fait péniblement, quelle que soit la température du métal : l'activité du nickel, d'abord grande, ne tarde pas à s'affaiblir, pour devenir complètement nulle, et la nécessité de renouveler constamment le catalyseur ne nous a pas permis, jusqu'à présent, d'obtenir ces nouvelles amines en quantités suffisantes pour en préciser les caractères. La cause de cet insuccès est probablement dans la faible volatilité des produits supérieurs formés, qui s'accumulent sur la surface du métal, et en suppriment le contact avec l'hydrogène et la substance hydrogénable : car ces mêmes difficultés se retrouvent pour les autres toluidines et les xylidines. »

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

MÉCANIQUE. — *Détonation sous l'eau des substances explosives.* Mémoire de M. **Jacob**, présenté par M. Léauté. (Extrait par l'Auteur.)

(Renvoi au concours du Prix extraordinaire de six mille francs.)

« Quand une charge de matière explosive se décompose au sein d'une masse liquide indéfinie, elle y détermine des pressions très considérables.

» Nous nous sommes posé le problème de rechercher comment se développaient au sein du liquide les pressions dont nous venons de parler, lorsque la substance explosive y détone.

» Il est inutile d'insister sur l'intérêt de cette question au point de vue de l'effet des torpilles, et des moyens de les atténuer.

» Il résulte de ce qui précède que la compressibilité du fluide joue un rôle important dans cette étude. Cette compressibilité n'a été étudiée que jusqu'à des pressions voisines de 3000kg par centimètre carré et dans ces limites le coefficient de compressibilité a été trouvé nettement décroissant.

» La rapidité de décomposition des explosifs est telle que, si l'on supposait le coefficient de compressibilité constant, le volume du liquide se trouverait théoriquement réduit à zéro et deviendrait même négatif.

» Nous avons donc été conduit à adopter une loi de compressibilité qui

reproduise les propriétés les plus essentielles que ce phénomène doit présenter et qui, aux pressions inférieures à 3000^{atm}, donne pour le coefficient de compressibilité des valeurs sensiblement égales à celles qui ont été trouvées directement.

» L'équation du mouvement du fluide a été établie pour le cas d'une charge sphérique. Cette équation avait été indiquée déjà par Hugoniot.

» Elle ne paraît pas devoir se laisser intégrer simplement dans le cas général, mais on peut obtenir des solutions dans le cas où le déplacement d'une couche est petit par rapport au rayon de cette couche.

» Avec les explosifs très vifs, tirés à forte densité de chargement dans les torpilles, cette condition est suffisamment réalisée jusqu'au delà du maximum de pression. Dans le cas où le coefficient de compressibilité est supposé constant, l'équation réduite s'intègre complètement; on ne peut l'intégrer que par approximation si ce coefficient n'est pas constant.

» L'équation à la surface, qui permet de déterminer la seule fonction arbitraire restante lorsque le mouvement se propage dans le repos, est celle que l'on considère en balistique intérieure. Dans cette équation intervient la loi de décomposition de la charge explosive, au sujet de laquelle des hypothèses sont nécessaires.

» Le point essentiel et sur lequel nous avons insisté est la propriété qu'a la fonction représentative de la quantité d'explosif décomposé d'avoir une dérivée finie dès le début de la détonation.

» Les phénomènes de propagation du mouvement sont complètement différents dans le cas où le coefficient de compressibilité est supposé constant et dans le cas où ce coefficient est variable. Dans le premier cas, la vitesse de propagation des mouvements est constante; dans le second, elle augmente avec la pression.

» Il suit de là que les mouvements qui prennent naissance entre le début du phénomène et la fin de la décomposition de l'explosif se propagent de plus en plus vite, se superposent et donnent lieu à une discontinuité qui se propage ensuite dans le fluide. Un obstacle sera donc en général abordé par une pression finie.

» Cette discontinuité se forme très près de la sphère d'explosion; elle ne se forme sur cette sphère que lorsque la densité de chargement est égale à la densité même de l'explosif. Ce cas limite, qui ne se rencontre pas en pratique, est très intéressant au point de vue analytique, parce que les conditions initiales ne peuvent être imposées au mouvement si l'on n'admet pas la production d'une discontinuité dès le début. La consi-

dération de la formule des pressions en vase clos permet de voir que cette discontinuité doit effectivement se produire.

» Nous donnons des formules relativement simples qui permettent de calculer la pression dans le fluide en fonction des données du problème.

» Nous passons ensuite au calcul de la pression exercée sur un obstacle. La question peut être résolue approximativement d'une façon assez simple lorsque l'obstacle est de grande dimension, mais il n'en est pas de même pour des obstacles de petites dimensions comme les appareils enregistreurs.

» Le fonctionnement de ces appareils se fait d'après des lois toutes différentes de celles qui se présentent dans les bouches à feu, les résultats qu'ils fournissent et qui font l'objet d'études en cours ne permettent pas de conclure immédiatement à la valeur de la pression maxima qui s'est développée dans le fluide aux environs de l'appareil. »

CORRESPONDANCE.

M. **Marcel Brillouin** prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante, dans la Section de Mécanique, par le décès de M. *Sarrau*.

(Renvoi à la Section de Mécanique.)

MÉCANIQUE. — *Sur l'énergie en jeu dans les actions dites* statiques, *sa relation avec la quantité de mouvement et sa différenciation du travail.* Note de M. **Ernest Solvay**.

« Le poids d'un corps, $P = Mg$, peut être considéré, cinétiquement parlant, comme représentant la quantité de mouvement que le corps prendrait après 1 seconde de chute; il représente donc ce que l'on peut appeler une *quantité de mouvement potentielle unitaire* et cette définition permet d'éclairer jusque dans ses détails le problème du soi-disant travail statique des physiologistes.

» Lorsque, en effet, considérant la sustentation d'une masse par un jet vertical, on multiplie le poids du corps sustenté par le temps de sustentation t, ce qui donne ce soi-disant travail statique, on ne fait ainsi que constituer purement et simplement une quantité de mouvement potentielle multiple de la précédente, égale à la quantité de mouvement réelle que

le corps prendrait après un temps de chute égal à t et par conséquent égale aussi à celle que le jet sustentateur engendre lui-même pendant ce temps t : car il est clair qu'il faut nécessairement de la quantité de mouvement réelle pour équilibrer de la quantité de mouvement potentielle, c'est-à-dire pour empêcher cette dernière de devenir elle-même réelle. On voit déjà par là que l'expression *travail statique* est défectueuse, de nature à fausser les idées, et l'intérêt qu'il y aurait à la remplacer par le terme exact : *quantité de mouvement potentielle*. Mais, de plus, nous allons voir qu'il n'y a, en principe, aucun rapport entre l'énergie en jeu et ce soi-disant travail statique.

» On sait, en effet, que, lorsqu'on sustente un corps par l'action, supposée intégrale, d'un jet fluide vertical déviant à angle droit, trois éléments sont exactement équivalents, pouvant s'exprimer l'un par l'autre : le poids du corps Mg, la pression vive $2sh\,dg$ exercée par le jet et la quantité de mouvement mv du jet, d représentant la densité du fluide, s la section du jet et h la hauteur de charge correspondant à la vitesse v. Or, l'énergie $\frac{1}{2}mv^2$ du jet est, au contraire, essentiellement variable par rapport à ces trois éléments, puisque, pour une infinité de valeurs de v, on peut, à condition de faire varier convenablement m en modifiant la section du jet, engendrer une quantité de mouvement $mv = s\,dv^2 = 2sh\,dg$, toujours la même, tandis que l'énergie $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}s\,dv^3$ s'en déduit en la multipliant par le facteur variable $\frac{1}{2}v$.

» Cette absence de rapport purement numérique entre l'énergie dépensée par le jet et le soi-disant travail statique correspondant apparaît de façon plus frappante encore si l'on envisage un tube serpentin à axe horizontal, comprenant un nombre indéfini de spires et parcouru par un courant de fluide à l'état de régime et à vitesse constante; car, en rendant mobiles, sans nuire à l'étanchéité, toutes les demi-spires supérieures et en les chargeant d'un poids égal à la pression vive $2mv$ exercée sur chacune d'elles, on constate que l'on peut théoriquement, abstraction faite de toutes les résistances, sustenter un poids indéfini, bien que la dépense de fluide, et par conséquent l'énergie en jeu, reste toujours la même dans ce véritable *paradoxe hydrodynamique*.

» Ce n'est pas tout et l'on est, au surplus, conduit aux conclusions précédentes si, dans l'étude du phénomène de la sustentation, on substitue à l'action du jet celle d'un électro-aimant. En effet, la force portante totale d'un électro-aimant de surface donnée ne dépendant que de l'intensité du courant qui l'actionne, une même force portante, et par suite une même

sustentation, peut être obtenue en faisant varier à l'infini les conditions du courant, c'est-à-dire la force électromotrice et la résistance du circuit, tandis que l'énergie mise en jeu dépend non seulement de l'intensité mais de la résistance et varie donc, comme cela avait lieu pour le jet, suivant les cas. Et, d'autre part, une sustentation indéfinie peut théoriquement s'obtenir à l'aide d'un courant déterminé passant à l'état de régime permanent dans un système d'électro-aimants successifs qui donnerait lieu à un véritable *paradoxe électrodynamique* analogue au paradoxe hydrodynamique précédent.

» Quel que soit le point de vue auquel on se place on arrive donc aux mêmes résultats. Néanmoins, alors que, d'une manière générale, il résulte de ce qui précède l'impossibilité de rattacher par un rapport numérique la quantité de mouvement potentielle ou soi-disant travail statique des physiologistes à l'énergie qui est dépensée pendant l'acte de la sustentation par le jet ou par l'électro-aimant, il n'en est pas de même si l'on opère avec un jet ou un courant électrique bien déterminé et fonctionnant dans des conditions invariables : dans ce cas il y a évidemment rapport numérique, et c'est ainsi que des recherches expérimentales de M. Charles Henry et Mlle Joteyko (*Comptes rendus*, 26 décembre 1903) ayant conduit à une valeur numérique constante $\frac{1}{120}$ pour le rapport des travaux dynamiques aux soi-disant travaux statiques énergétiquement équivalents développés par des sujets très différents; on doit logiquement en conclure que le muscle est, pour les différents sujets, un appareil identique; appareil dont le fonctionnement est bien comparable à l'action d'un jet sustentateur comme le signale M. Charles Henry (*Comptes rendus*, 11 avril 1904), mais à condition toutefois, cela est maintenant évident, d'avoir la même vitesse de jet dans tous les cas. Bien plus vraisemblablement d'ailleurs le muscle doit être assimilé à un appareil produisant de la sustentation ou de la compression et actionné par un courant électrique fonctionnant dans des conditions bien définies, ce que les recherches de M. d'Arsonval sur son muscle artificiel et bien d'autres considérations tendent à établir.

» Enfin si, dans un autre ordre d'idées, on considère plus spécialement l'énergie même qui est mise en jeu par le jet, par l'électro-aimant ou par le muscle, il est indispensable de remarquer que si cette énergie se *dépense* nécessairement pour obtenir l'effet de la sustentation, de la pression vive ou de la compression, théoriquement elle ne se *consomme* pas; car avec le jet et le courant électrique elle demeure toujours intégralement disponible pour effectuer un travail quelconque dans un utilisateur introduit dans le

circuit, et dans le muscle si elle se transforme nécessairement en chaleur ce n'est qu'en raison de l'impossibilité qu'il y a d'introduire un utilisateur dans son circuit. C'est donc *énergie de sustentation, de pression vive* qu'il y a dans les cas envisagés ci-dessus et non *travail de sustentation, de pression vive,* et dans un muscle qui élève lentement un poids il y a à la fois ÉNERGIE de sustentation ET TRAVAIL d'élévation de poids. On voit que ce cas tout particulier mène à attacher aux mots *travail* et *énergie* des acceptions bien distinctes, alors qu'on les confond généralement. »

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Résistance de l'air. Comparaison des résistances directes de diverses carènes aériennes. Résultats numériques.* Note de M. **Ch. Renard**, présentée par M. Maurice Lévy.

« La comparaison des résistances directes de diverses carènes aériennes simples (plan, sphère, cônes, corps fusiformes, etc.) s'effectue facilement au moyen de la balance dynamométrique que nous avons décrite (*Comptes rendus,* 16 mai 1904).

» Le coefficient de résistance ρ_1 d'une carène de forme donnée est le quotient de la résistance de cette carène en kilogrammes à la vitesse de 1^m par seconde par la surface transversale de la carène (maître-couple) en mètres carrés. L'unité à laquelle on compare tous ces coefficients ρ_1 est la résistance d'un plan mince de 1^{m^2} se déplaçant orthogonalement et rectilignement dans l'*air normal* à la vitesse de 1^m par seconde (l'air normal pèse $1^{kg},250$ par mètre cube). C'est le *coefficient fondamental* φ_1 très difficile à mesurer exactement et qui doit, d'ailleurs, dépendre de la forme du contour du plan (Le Dantec) et peut-être un peu de sa grandeur absolue.

» Le rapport $\frac{\rho_1}{\varphi_1} = \sigma$ *est le coefficient de réduction de la carène.*

» Si l'on connaissait φ_1 et *tous les coefficients de réduction* σ, on connaîtrait toutes les résistances directes ρ_1.

» La balance dynamométrique ne permet pas de mesurer exactement ρ_1, parce qu'elle emploie le mouvement circulaire. Les coefficients de résistance dans ce cas sont toujours supérieurs à ρ_1.

» Mais cet instrument permet de déterminer une série de valeurs ρ qui sont à peu près proportionnelles à ρ_1 si l'on a soin d'opérer avec le même rayon de gyration et avec des corps de même étendue dans le sens transversal.

» Dès lors on peut obtenir de bonnes valeurs de σ et il ne manque plus pour compléter les bases numériques du problème des résistances directes que la détermination du chiffre fondamental φ_1.

» Pour le moment, suivant les expérimentateurs (Piobert et Morin, Langley, laboratoire de Chalais, Canovetti, Le Dantec, etc.) ce chiffre oscille entre 0,070 et

0,090 et nous serions tentés de considérer que 0,080 est assez voisin de la vérité. Jusqu'à ces derniers temps, nous avons adopté $\varphi_1 = 0,085$, nombre qui se rapproche beaucoup de celui qu'on déduit des expériences de Langley et de celles beaucoup plus anciennes de Piobert et Morin. C'est celui que nous adopterons encore aujourd'hui.

» Dans le Tableau numérique suivant on a fait connaître pour quelques carènes simples les valeurs de σ et aussi celles de σ', rapports de la résistance à celle de la sphère. Dans une troisième colonne on a donné ρ_1 en admettant que $\varphi_1 = 0,085$.

» *La loi du carre de la vitesse s'est remarquablement vérifiée* et, si l'on appelle R la résistance d'une carène de maître couple S animée d'une vitesse V dans de l'air de poids spécifique a, on aura très exactement

$$(1) \qquad R = \frac{\varphi_1 a}{1,25} SV^2 = 0,8\varphi_1 a\sigma SV^2$$

(R en kilogrammes, a en kilogrammes par mètre cube, S en mètres carrés, V en mètres par seconde).

» Nos expériences ont été poussées jusqu'à des vitesses supérieures à 50^m par seconde sans que la loi du carré de la vitesse semble fléchir le moins du monde.



» La figure montre une balance disposée pour mesurer la résistance d'un couple de plans circulaires de $0^m,200$ de diamètre sur un cercle de $2^m,30$. Ce sont ces plans qui ont été pris comme termes de comparaison.

» La méthode de détermination de σ est trop simple pour que nous croyions nécessaire de la décrire ici. Il faut naturellement éliminer la résistance du manège seul pour comparer les carènes entre elles.

» Si n, n' et n'' sont les tours par seconde correspondant à un même moment moteur pour le plan, la carène et le manège, on a, sauf la correction relative aux variations de la densité de l'air :

$$\sigma = \frac{\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2}}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n''^2}}. \tag{2}$$

Tableau des coefficients de réduction σ de diverses carènes simples.

Nature de la carène.	σ.	σ'.	ρ_1.
1. Plan mince orthogonal............	1,000	6,31	0,085
2. Sphère...........................	0,1585	1,000	0,235
3. Demi-sphère creuse (concavité en avant)........................	1,283	8,10	0,109
4. Demi-sphère creuse (concavité en arrière).......................	0,392	2,47	0,0333
5. Cylindre transversal..............	0,596	3,76	0,0507
Carènes de ballons dirigeables.			
6. Corps fusiformes symétriques à méridien parabolique, allongement 2 (marche longitudinale).........	0,0733 soit $\frac{1}{13,65}$	0,463	0,00623
7. Corps fusiforme symétrique à méridien parabolique, allongement 3 (marche longitudinale)..........	0,0321 soit $\frac{1}{31,2}$	0,203	0,00273
8. Corps fusiforme, allongement 2 (marche transversale)...............	0,433	2,73	0,0368

Observations.

Le coefficient de la résistance ρ d'un plan de $0^m,200$ de diamètre tournant sur un cercle moyen de $2^m,30$ de diamètre a été trouvée égale à 0,103, chiffre notablement supérieur à 0,085, ce qui montre l'influence du mouvement circulaire.

Le coefficient de réduction de la sphère est notablement plus faible $\frac{1}{6,31}$ qu'on ne le croyait jusqu'ici.

Les coefficients des corps fusiformes deviennent rapidement très faibles, un fuseau d'allongement 3 ne résiste plus que comme la trente et unième partie du plan mince de même section transversale.

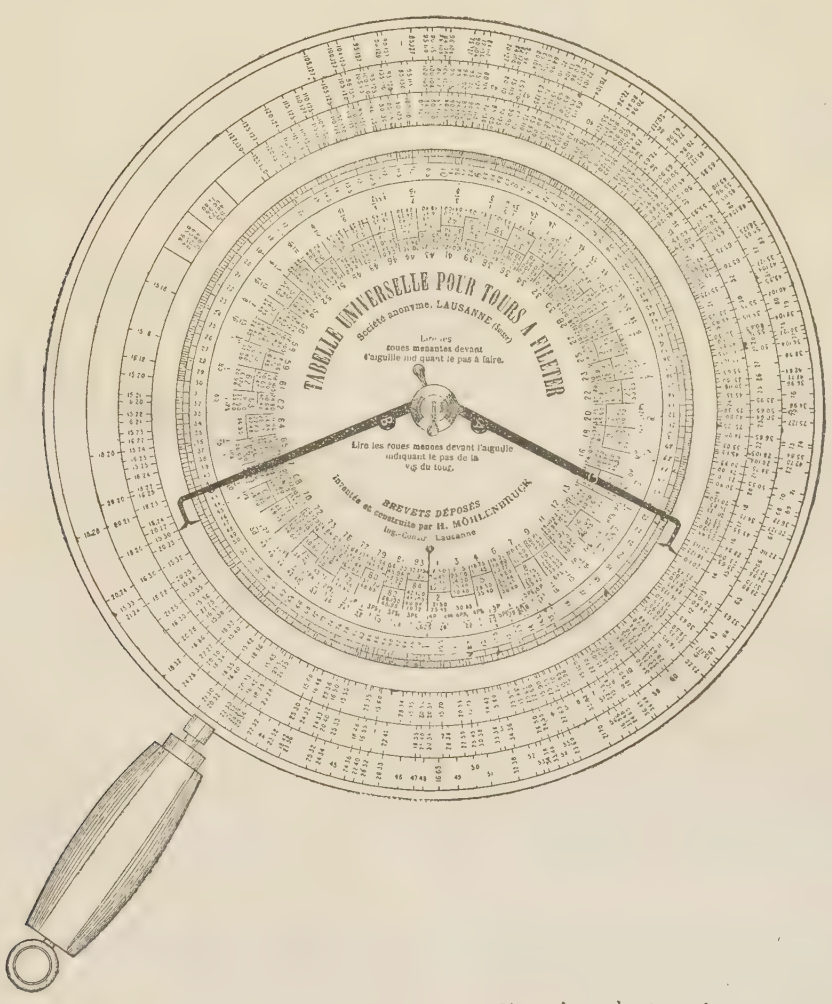
Tous les corps essayés étaient parfaitement polis.

Les chiffres de ce Tableau peuvent déjà rendre des services, mais il faudrait continuer ces essais pour d'autres formes et les réitérer le plus possible. Le temps nous a manqué pour ce travail qui se poursuit néanmoins toujours, mais trop lentement à notre gré.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur un instrument destiné à faciliter l'emploi du tour à fileter.* Note de M. **Mœhlenbruck**, présentée par M. Lippmann.

« Cet instrument permet de résoudre rapidement un problème qui se présente fréquemment dans la pratique industrielle.

» Soit un tour à fileter dont la vis ait un pas donné en pouces anglais : on veut l'employer à construire une vis dont le pas est donné en millimètres. Il faut intercaler entre l'axe du tour et la vis un couple de roues d'engrenages ayant des nombres de dents a et b convenablement choisis, de manière à réduire la vitesse de l'axe dans un rapport n. Comment trouver



les nombres a et b? Le mécanicien dispose d'un jeu de trente ou quarante roues dentées : il lui faut calculer les rapports que fournissent ces roues prises deux à deux jusqu'à ce qu'il ait trouvé par tâtonnement la combinaison convenable. Ce tâtonnement est parfois très long; il constitue un sérieux obstacle à l'emploi du système métrique dans les pays où d'autres mesures ont servi de bases à la construction du tour à fileter.

» L'instrument que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie donne mécaniquement la solution. C'est une sorte de règle à calculer circulaire.

» Au centre d'une circonférence divisée se trouvent deux aiguilles mobiles. On donne à ces deux aiguilles un écartement égal au rapport n à réaliser ou, pour mieux dire, au logarithme de n; cette opération s'exécute à l'aide d'une division circulaire tracée sur l'instrument. Cela fait, on laisse l'écartement des aiguilles invariable et on les fait tourner ensemble, jusqu'à ce que leurs pointes coïncident simultanément avec deux nombres entiers marqués sur une seconde division circulaire : ces entiers sont les nombres de dents des roues à employer. Il peut y avoir plusieurs solutions. Pour l'une et l'autre division, les longueurs portées sur la circonférence sont les logarithmes des nombres inscrits. L'instrument n'est donc qu'une variante de la règle à calcul. »

PHYSICO-CHIMIE. — *Sur l'ionisation thermique des vapeurs salines.* Note de M. G. **Moreau**, présentée par M. Mascart.

« Quand on chauffe à une température élevée, 1000° par exemple, une vapeur saline, celle-ci est rendue conductrice et reste conductrice jusqu'à la température ordinaire. La conductibilité dépend de la nature du sel et de sa constitution chimique.

» J'ai étudié le phénomène avec l'appareil suivant :

» Le courant d'air d'une trompe à eau traverse une solution aqueuse d'un sel A, un tube de porcelaine chauffé à 1000° sur une longueur de 10^{cm}, un condensateur cylindrique B disposé pour mesurer la charge électrique du courant gazeux. A cet effet, son armature centrale C est à un potentiel variable à volonté et son armature extérieure en communication avec une capacité connue et l'un des couples de quadrants d'un électromètre Curie dont l'autre couple est au sol et l'aiguille au potentiel constant de 85 volts. C étant positif ou négatif, on note la charge reçue par l'électromètre en une seconde, d'où le courant d'électricité i qui traverse le courant gazeux chargé de vapeur saline. La température à la sortie du condensateur est 100° environ. J'ai obtenu les résultats suivants :

» I. Pour une solution de concentration fixe d'un sel A, le courant i, d'abord proportionnel au voltage du condensateur, tend vers une valeur limite I quand celui-ci croît.

» II. Pour le même sel, le courant limite I est proportionnel à la concentration de la solution si celle-ci est très diluée (1^g pour 1000), varie ensuite plus lentement et tend vers une valeur limite J, d'autant plus vite atteinte que la vapeur est moins conductrice.

» III. De tous les sels étudiés, ceux de potassium sont beaucoup plus

conducteurs que les autres et leur conductibilité limite I dépend du radical acide. Les sels KI, KCl, KBr, $KAzO^3$ sont trois à quatre fois plus conducteurs que les autres sels de potassium. La loi de Faraday n'est pas vérifiée.

» IV. Pour le même sel A, la conductibilité n'apparaît que si le tube de porcelaine est incandescent et croît rapidement avec la température.

» On peut démontrer que la vapeur a été ionisée par l'expérience suivante :

» A la sortie du tube de porcelaine, le courant gazeux traverse successivement deux condensateurs cylindriques P et Q. L'armature intérieure est commune et portée au potentiel V, positif ou négatif. L'armature externe de P est au sol et celle de Q reliée à l'électromètre. Si l'on fait croître V, le courant *i* reçu par Q croît, atteint un maximum pour $V = V_0$, décroît et s'annule. En admettant l'existence d'ions, les trajectoires de ceux-ci, d'abord parallèles à l'axe du condensateur, s'infléchissent vers les armatures externes, rencontrent celle de Q suivant une surface décroissante et, finalement, touchent seulement P si le potentiel V est assez élevé.

» L'ionisation des sels de potassium que j'ai observée n'est pas analogue à celle qu'ils acquièrent dans une flamme ([1]) où l'influence du radical acide est très faible. Je montrerai prochainement que les mobilités des ions sont aussi très différentes. »

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cryoscopique des dissolutions dans le sulfure d'antimoine*. Note de MM. **Guinchant** et **Chrétien**, présentée par M. Haller.

« Dans une Note récente M. Pélabon dit n'avoir pas obtenu de dissolutions d'antimoine dans le sulfure d'antimoine répondant à la composition du sous-sulfure de Faraday, SbS. A la suite d'expériences que nous exposerons dans une prochaine Note, nous avons jugé utile d'étudier ces dissolutions par la cryoscopie.

» La cryoscopie à très haute température n'avait pas été appliquée jusqu'ici; nous avons reconnu qu'elle ne présente aucune difficulté spéciale quand on est absolument maître de la température de l'enceinte, condition que réalise parfaitement l'emploi du four électrique à incandescence. Les couples thermo-électriques permettent, d'autre part, d'évaluer la température à un degré près, approximation suffisante, étant donnée la valeur

([1]) Moreau, *Annales de Chimie et de Physique*, septembre 1903.

élevée que prennent les constantes cryoscopiques pour les corps fondant à haute température.

» Nous avons utilisé le four électrique à fil de nickel dejà décrit par l'un de nous. Le sulfure d'antimoine était préparé par synthèse en combinant l'antimoine pur et le soufre, et analysé. A la température de fusion le sulfure d'antimoine peut, en effet : 1° se dissocier en perdant du soufre; 2° dissoudre de l'antimoine; 3° dissoudre du soufre qui ne s'échappe que partiellement au moment de la solidification en produisant un rochage. Le produit pur obtenu par synthèse directe, comme le sulfure précipité, fondent nettement à 540° (1).

» *Constante cryoscopique.* — Le four électrique étant traversé par un courant de CO^2 sec nous fondions un mélange en poudre fine de sulfure d'antimoine et du corps à dissoudre. Le couple thermo-électrique, protégé par un tube de Bohême dur, servait d'agitateur. Le refroidissement du four était réglé de façon à observer une surfusion d'environ 5° et un maximum durant 5 à 6 minutes.

» Nous avons trouvé les valeurs suivantes, P désignant le poids de corps dissous dans 100g de sulfure d'antimoine et C les abaissements du point de solidification :

Sulfure d'argent M = 248	P	4,936	10,34	15,1	20,6
	C	18°	35°	53°	78°
	$\frac{C}{P}$	3,64	3,38	3,51	3,79

» On en déduit pour l'abaissement à l'origine $\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 3,2$, ce qui donne pour la constante cryoscopique $k_1 = 3,2 \times 248 = 793,6$.

Sulfure de plomb M = 239	P	5,18	8,57	15,1	20,33
	C	18°	28°	50°	73°
	$\frac{C}{P}$	3,47	3,26	3,51	3,59

» Ces nombres donnent à l'origine $\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 3,3$; d'où $k_2 = 788,7$.

» Ces deux valeurs k_1 et k_2 concordent à 0,6 pour 100; nous prendrons, comme constante cryoscopique expérimentale, $k = 790$.

» *Vérification de la constante expérimentale par la formule de Van t'Hoff.* — Ce nombre porté dans la formule de Van t'Hoff : $k = \frac{0,02\,T^2}{L}$, en donnant à T la valeur $540 + 273$, fournit la chaleur de fusion $L = 16^{Cal},7$. Nous avons déterminé directement cette chaleur de fusion par des mesures calorimétriques.

(1) Nous n'avons jamais obtenu de sulfure fondant à 555° comme l'indique M. Pélabon.

» Le sulfure d'antimoine était placé dans une ampoule en verre de Bohême dur, enfermée elle-même dans une enveloppe cylindrique en tôle de nickel. Le chauffage se faisait dans un four électrique à tube vertical, et la température était maintenue constante pendant 1 heure; au moment de faire la mesure, le calorimètre était glissé sous le four, et l'enveloppe y était rapidement descendue.

» Des expériences préliminaires nous ont fait connaître :

» 1° La chaleur spécifique moyenne du nickel, entre 20° et 600°,

$$C = 0,1294\ (^1);$$

» 2° La chaleur spécifique moyenne du verre employé, entre 20° et 600°, $C' = 0,238$.

» Nous avons déterminé les quantités de chaleur cédées par 1g de sulfure d'antimoine, entre 20° et t°, après et avant la température de fusion. Dans ce dernier cas, nous avons dû rester à 30° au moins au-dessous du point de fusion, car nous avons constaté qu'au-dessus de 510° le sulfure d'antimoine s'agglomère. Comme il se dissocie, même avant la fusion, il est possible que les produits de la dissociation déterminent lentement un abaissement du point de fusion, d'où une liquéfaction partielle qui augmente beaucoup la quantité de chaleur trouvée.

» L'expérience nous a fourni les nombres suivants, chacun d'eux étant la moyenne de deux expériences concordantes à 1 pour 100 :

$$Q_{20^\circ}^{602^\circ} = 83,2, \qquad Q_{20^\circ}^{563^\circ} = 72,9,$$
$$q_{20^\circ}^{506^\circ} = 42,1 \qquad q_{20^\circ}^{495^\circ} = 39,1 \qquad q_{20^\circ}^{463^\circ} = 33,61 \qquad q_{20^\circ}^{458^\circ} = 30,79.$$

» Ces valeurs fournissent par extrapolation $Q_{20^\circ}^{540^\circ} = 67,0$, $q_{20^\circ}^{540^\circ} = 49,5$, d'où la chaleur latente de fusion $Q_{20^\circ}^{540^\circ} - q_{20^\circ}^{540^\circ} = 17,5$.

$$L = 17,5.$$

» Cette valeur est supérieure au nombre 16,7 déduit de la formule de Van t'Hoff. Cependant, nous estimons que l'accord est très satisfaisant, étant donné qu'une erreur de 1 pour 100 sur les quantités de chaleur peut produire une variation de plus de 1^{Cal} sur la chaleur de fusion.

» Les quantités de chaleur précédemment mesurées fournissent encore pour le sulfure d'antimoine les constantes thermiques suivantes :

Chaleur spécifique moyenne	de 20° à 500°	(état solide)...	0,0816
» vraie	à 500°	(état solide)...	0,220
» vraie	à 582°	(état liquide)..	0,263

(1) Ce nombre est un peu inférieur à celui qu'a trouvé M. Pionchon. On sait que les températures employées par M. Pionchon sont notablement trop basses : les chaleurs spécifiques moyennes qu'il en a déduites sont donc trop élevées.

» *Application à la dissolution d'antimoine dans le sulfure d'antimoine.* — Nous avons déterminé les points de congélation des dissolutions d'antimoine dans le sulfure d'antimoine :

P...	2,697	5,34	10,18	13	(solution saturée)
C...	15°	24°	35°	40°	(abaissement maximum)
$\frac{C}{P}$...	5,52	4,49	3,43	3,07	

» Ces nombres donnent à l'origine $\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 7,0$. En adoptant la constante cryoscopique $k = 790$, on en déduit $k\left(\frac{P}{C}\right)_0 = \frac{790}{7,0} = 113$.

$$M = 113.$$

» Ce nombre est voisin de 120, poids atomique de l'antimoine.

» Ainsi, en admettant que le corps dissous dans le sulfure est bien de l'antimoine, on voit que ce métal se trouve à l'état monoatomique, comme dans le cadmium, d'après Heycock et Neville. Ce calcul suppose que le corps dissous est de l'antimoine; en admettant qu'il y a réaction suivant la formule $Sb + Sb^2S^3 = Sb^3S^3$, les P et $\frac{C}{P}$ prennent des valeurs différentes. On trouve alors $\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 1,8$ et $M = 439$. Ce nombre correspond cryoscopiquement au poids moléculaire $Sb^3S^3 = 456$. La cryoscopie ne permet donc pas une conclusion formelle; il faut avoir recours à d'autres méthodes. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage de la formaldéhyde atmosphérique.* Note de M. H. **Henriet**, présentée par M. Haller.

« Dans une précédente Note (¹) j'ai démontré l'existence de la formaldéhyde dans l'air atmosphérique et j'ai indiqué qu'elle variait dans la proportion de $\frac{1}{100000}$ à $\frac{5}{100000}$ du poids de l'air.

» La méthode que j'ai employée pour le dosage est la suivante :

» L'air, filtré au préalable sur du coton de verre, passe d'abord dans un tube en U de 3^{cm} de diamètre, rempli de fragments de coton de verre mélangés à de l'oxyde rouge de mercure, ce tube étant placé dans une étuve maintenue à 250°. Il traverse ensuite des barboteurs à potasse qui absorbent à la fois l'acide carbonique libre de l'air et celui qui provient de l'oxydation de la formaldéhyde. En comparant les résul-

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 203.

tats obtenus ainsi à ceux que fournit un autre appareil identique, mais dépourvu de tube à oxyde de mercure, on trouve dans le premier cas un excédent d'acide carbonique correspondant exactement à la quantité d'aldéhyde formique contenue dans l'air [1].

» La vérification du procédé a été faite comme suit :

» On dispose, après le filtre qui amène l'air extérieur, un premier tube à oxyde de mercure qui transforme en acide carbonique la formaldéhyde atmosphérique ; à la suite, une colonne de baryte humide débarrasse l'air de tout l'acide carbonique qu'il contient. On le fait alors passer dans un petit tube en U muni d'une petite ampoule à la partie inférieure et plongeant dans un bain-marie maintenu à 50°-55°; cette ampoule reçoit un poids déterminé de trioxyméthylène qui, en se dépolymérisant, charge l'air circulant de vapeurs d'aldéhyde formique. Le mélange gazeux ainsi formé traverse un second tube à oxyde mercurique où la formaldéhyde passe à l'état d'acide carbonique qu'on recueille dans des barboteurs à potasse placés à la suite. L'air circule à raison de $1^l,5$ à l'heure et est mis en mouvement au moyen d'un aspirateur.

» Voici les résultats de deux expériences :

Expériences.	Volume d'air employé.	CO^2 recueilli.	CH^2O calculé.	CH^2O introduit.	CH^2O pour 100^{m^3} d'air.
I.......	124^l	$50^{cm^3},2$	$67^{mg},7$	$68^{mg},0$	$54^g,8$
II......	79^l	$55^{cm^3},4$	$74^{mg},7$	$75^{mg},6$	$95^g,7$

» De ces chiffres il résulte que la transformation de l'aldéhyde en acide carbonique est complète à $\frac{1}{227}$ près dans le premier cas, et à $\frac{1}{84}$ dans le second. Cette approximation est très suffisante, d'autant plus qu'on n'est pas certain d'avoir du trioxyméthylène parfaitement pur.

» On peut objecter que, dans les expériences ci-dessus, la dilution de la formaldéhyde est 10 à 20 fois moins grande que dans l'air atmosphérique. (Cela provient d'ailleurs de la difficulté qu'il y a à régler la dépolymérisation du trioxyméthylène pendant le passage de l'air.) Mais on peut affirmer, cependant, que l'action est complète même dans le cas de l'air atmosphérique. J'ai constaté, en effet, qu'après plusieurs mois de passage de l'air à travers un tube à oxyde mercurique, celui-ci présente deux zones extrêmement nettes : l'une de 1^{cm} de longueur à peine, parfaitement blanche, formée de coton de verre entièrement dépourvu d'oxyde, et l'autre, qui succède sans transition à la première, constituée par de l'oxyde rouge non décomposé. L'action de la formaldéhyde est donc limitée tout entière aux premières portions du tube.

» M. Armand Gautier estime que l'air des villes, indépendamment du formène, doit contenir des carbures benzéniques. Or, le formène dilué dans l'air étant d'une combustion très difficile, j'ai recherché si le benzène

---

[1] Il est indispensable, avant d'effectuer des analyses avec un tube de HgO, de le faire fonctionner pendant un mois, afin de le purger complètement des impuretés que contient toujours le coton de verre.

était susceptible de réagir sur l'oxyde de mercure à 250°. A cet effet, j'ai placé dans l'ampoule du petit tube en U, maintenu dans l'eau froide, 100^{mg} de benzène. Après le passage de 40^{l} d'air il ne restait pas trace de benzène dans le tube. Les barboteurs à potasse n'ayant décelé aucune trace d'acide carbonique, on peut dire que les carbures de l'air n'influent pas sur le dosage.

» L'acide formique atmosphérique est capable de réagir sur l'oxyde de mercure, mais, comme je le montrerai plus tard, il n'existe qu'à dose très faible dans l'air à l'état de combinaison ammoniacale. Son influence est donc tout à fait négligeable.

» La formaldéhyde existe dans l'air normal à raison de 2^{g} à 6^{g} pour 100^{m^3} d'air. Cette proportion est énorme à côté de celle de l'ozone qui est de 1^{mg} à 3^{mg} seulement. Il serait peut-être intéressant d'étudier, à cette dose, son action physiologique sur les tissus et particulièrement sur le tissu pulmonaire. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Procédé de caractérisation des acides gras.* Note de M. **René Locquin**, présentée par M. A. Haller.

« Dans une Note précédente (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 984) M. Bouveault a proposé, comme moyen de caractériser les alcools, de préparer leurs éthers pyruviques et de combiner ceux-ci à la semicarbazide. On obtient ainsi des composés cristallisant aisément et remplissant parfaitement le rôle désiré. M'inspirant de cette idée, j'ai pensé à caractériser les acides de la série grasse par un procédé analogue.

» Les divers acides devant fournir avec l'acétol ou oxyacétone

$$CH^3 - CO - CH^2OH$$

des éthers *cétoniques* susceptibles de donner aussi des semicarbazones, celles-ci pouvaient constituer des dérivés caractéristiques des acides auxquels elles correspondent.

» J'ai constaté qu'il en est en effet ainsi, car les semicarbazones obtenues cristallisent aisément, sont faciles à purifier et possèdent un point de fusion très net.

» *Les éthers de l'acétol*, dont on n'a jusqu'à présent décrit que le formiate et l'acétate, peuvent s'obtenir en traitant l'acétol lui-même par les divers acides; mais il est plus avantageux d'employer directement, comme matière première, l'acétone

monochlorée $CH^3 - CO - CH^2Cl$. Une molécule de l'acide à caractériser, dissoute dans l'éther anhydre, est additionnée de la quantité théorique de sodium en fils. Quand l'attaque est terminée, on ajoute une molécule de monochloracétone pure et l'on chauffe au bain-marie pour chasser l'éther. En maintenant au bain d'huile, pendant 4 heures environ, à la température de 120°-130° le mélange du sel de sodium et de la monochloracétone, on provoque sa transformation en chlorure de sodium et éther d'acétol suivant l'équation

$$CH^3 - CO - CH^2Cl + R - CO^2Na = CH^3 - CO - CH^2 - CO^2 - R + NaCl.$$

» Après refroidissement, on reprend la masse par l'eau et l'éther ordinaire; la solution éthérée est lavée au carbonate de soude et à l'eau, puis, après départ de l'oxyde d'éthyle, rectifiée dans le vide.

» Les éthers d'acétol correspondant aux acides employés se forment avec un rendement moyen de 70 à 75 pour 100; ils distillent dans le vide sans décomposition appréciable et possèdent un point d'ébullition qui est de quelques degrés plus élevé que celui de l'acide fondamental. Par exemple, l'*éther butyrique de l'acétol* $C^7H^{12}O^3$ bout à 106°-107° sous 25^{mm}; l'*éther caproïque,* à 107°-108° sous 10^{mm}; l'*éther décylique,* à 165°-170° sous 25^{mm} et enfin l'*éther myristique* $C^{17}H^{32}O^3$ bout de 224° à 226° sous 26^{mm} et fond à 42°.

» *Les semicarbazones correspondantes* s'obtiennent avec la plus grande facilité en traitant l'éther cétonique par la semicarbazide en solution acétique. Elles donnent toutes d'excellents chiffres à l'analyse. Voici quelles sont les propriétés de certaines d'entre elles :

» 1° *Semicarbazone de l'éther acétique :* cristallise dans l'alcool méthylique en aiguilles assez solubles dans l'eau et fondant à 147°-148° (149°-150° corr.);

» 2° *Semicarbazone de l'éther butyrique :* très soluble dans la plupart des dissolvants organiques ce dérivé se dépose de l'éther en aiguilles fondant à 81°-82° (82°-83° corr.);

» 3° *Semicarbazone de l'éther caproïque :* fond à 90° (91° corr.) après cristallisation dans la benzine additionnée de pétrole ou dans l'alcool étendu;

» 4° *Semicarbazone de l'éther décylique :* soluble dans la benzine bouillante, fond à 103°-104° (104°-105° corr.);

» 5° *Semicarbazone de l'éther myristique :* paillettes fondant à 110°-110°,5 (111°-112° corr.) après cristallisation dans l'alcool méthylique bouillant.

» Cette méthode de caractérisation des acides est plus avantageuse que le procédé indiqué précédemment par M. Bouveault (*Comptes rendus,* t. CXXIX, 1899, p. 53) et basé sur l'emploi des chlorures d'acides et de la tétrachlorohydroquinone. En effet, un certain nombre d'acides, surtout dans la série non saturée, ne peuvent être transformés en chlorures sans modification dans leur constitution. Leur transformation en sels de sodium par le procédé que nous avons indiqué ne présente au contraire aucun inconvénient.

» Les semicarbazones caractéristiques peuvent en outre être obtenues avec des quantités de substance extrêmement faibles : 5g d'acide suffisent amplement dans tous les cas.

» Enfin, la régénération des acides purs en partant de ces semicarbazones se fait avec une extrême facilité en traitant ces dernières par la potasse alcoolique. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transformation des azoïques à fonction alcool ortho-substituée en dérivés indazyliques.* Note de M. **P. Freundler**, présentée par M. H. Moissan.

« On sait que le groupement fonctionnel azoïque résiste aux réactifs les plus énergiques à l'exception des réducteurs; cette stabilité offre un contraste frappant avec la facilité avec laquelle certains azoïques se transforment en indazols.

» J'ai montré, en effet ([1]), que l'alcool benzène-azo-*o*-benzylique fournit du phénylindazol lorsqu'on cherche à le distiller ou qu'on le chauffe à 100° avec de l'acide sulfurique dilué. Cette réaction est absolument générale et elle s'effectue chaque fois que le groupement azoïque est situé en position ortho par rapport à une fonction CH^2OH :

$$\bigcirc\!\begin{matrix}Az = Az.R\\ \\ CH^2OH\end{matrix} = \bigcirc\!\begin{matrix}Az\\ |\\ CH\end{matrix}\!\!\Big\rangle Az.R + H^2O.$$

» Ainsi, l'*alcool p-toluène-azo-o-benzylique* (aiguilles rouges fusibles à 93°), se transforme en *p*-tolylindazol $C^6H^4\Big\langle\begin{matrix}Az\\ |\\ CH\end{matrix}\Big\rangle Az.C^6H^4.CH^3$ (4) lorsqu'on le chauffe avec un acide minéral.

» Les deux alcools azoïques précédents sont relativement stables à froid et même à 100° en solution alcaline, neutre ou acétique. Il n'en est pas de même des azoïques disubstitués suivants :

$$(I)\quad \bigcirc\!\begin{matrix}Az & = & Az\\ CH^2OH & & HO^2C\end{matrix}\!\bigcirc \qquad\qquad \bigcirc\!\begin{matrix}Az & = & Az\\ CH^2OH & & HO.CH^2\end{matrix}\!\bigcirc\quad (II)$$

([1]) *Comptes rendus,* t. CXXXVI, p. 1136.

» En effet, l'alcool-acide (I) est déshydraté par la soude alcoolique froide; quant à l'alcool *o*-azobenzylique (II), il est tellement instable qu'il se transforme spontanément à froid, en solution acétonique ou alcoolique, en *alcool indazyl-o-benzylique* (IV) :

(III) $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} Az \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle Az . C_6H_4 . CO^2H$ $\qquad$ $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} Az \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle Az . C_6H_4 . CH^2OH$ (IV)

» *Acide-alcool o-azobenzylique.* — La condensation de l'*o*-nitrosobenzoate de méthyle et de l'alcool *o*-aminobenzylique en solution acétique, a fourni entre autres produits de l'*éther-alcool benzène-azobenzoïque*

$$(2)\ CH^2OH.C^6H^4.Az = Az.C^6H^4.CO^2CH^3\ (2');$$

ce dernier se présente sous la forme d'une masse cristalline rouge très soluble dans les liquides organiques, sauf dans l'éther de pétrole (1). Cet éther-alcool a été traité à froid par de la soude alcoolique; au bout de 12 heures, la saponification était totale, mais elle avait donné naissance, non pas à l'acide-azoïque correspondant, mais bien à l'*acide o-indazylbenzoïque,* déjà décrit, fusible à 204°-205° (III).

» *Alcool o-azobenzylique.* — Cet alcool n'ayant pu être obtenu par réduction alcaline de l'alcool *o*-nitrobenzylique, j'ai essayé de le préparer en partant de l'alcool *o*-azoxybenzylique (2). Ce dernier a été d'abord transformé en hydrazoïque par la poudre de zinc et la soude alcoolique; puis la solution renfermant l'hydrazoïque a été additionnée d'oxyde de mercure *à froid.* Ce traitement a provoqué immédiatement l'apparition de la coloration rouge caractéristique des azoïques, mais au bout de quelque temps la liqueur s'est décolorée de nouveau et l'on n'a pu en retirer que de l'alcool indazyl-*o*-benzylique en quantité sensiblement théorique.

» L'alcool indazyl-*o*-benzylique se présente généralement sous la forme d'une résine jaune presque solide, qui distille sans décomposition vers 250° sous 20^{mm}-25^{mm}; on peut toutefois l'obtenir à l'état cristallisé (prismes fusibles vers 56°-57°) en saponifiant son *dérivé benzoylé* (aiguilles fusibles à 87°,5). Il est soluble dans les acides moyennement concentrés et forme un *chloroplatinate* très bien cristallisé.

» Il résulte de ce qui précède que la présence dans le second noyau d'un groupement CO^2H ou CH^2OH ortho-substitué, facilite la transformation des azoïques-alcools en dérivés indazyliques au point de rendre ceux-ci absolument instables. Je montrerai, dans une prochaine Note, que l'étude

---

(1) La condensation de l'alcool *o*-aminobenzylique et de l'acide *o*-nitrosobenzoïque qui devait donner naissance à l'acide-alcool azoïque ou à l'acide *o*-indazylbenzoïque, ne s'est pas effectuée dans le sens voulu. Le seul produit acide défini qui a pris naissance est l'acide *o*-azoxybenzoïque fusible à 252°-253° (déc.).

(2) BAMBERGER, *Berichte,* t. XXXVI, p. 836.

de ces deux dernières réactions m'a permis d'éclaircir complètement le mécanisme de la réduction alcaline de l'alcool *o*-nitrobenzylique. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Limite de copulation du diazobenzène et du phénol.* Note de M. **Léo Vignon**, présentée par M. H. Moissan.

« On sait que les dérivés diazoïques se copulent avec les phénols en donnant des composés azoïques; certains de ces composés peuvent être copulés à leur tour avec les dérivés diazoïques en donnant des disazo.

» J'ai étudié ce phénomène et cherché la limite de ces copulations successives en prenant comme point de départ le diazobenzène et le phénol.

» *Paraoxybenzène :* $C^6H^5.N^2.C^6H^4.OH$*p*. — La préparation de ce corps a été réalisée par Mazzara (*Gaz. chim. ital.*, t. IX, p. 424). En étudiant les conditions de formation de ce composé, j'ai amélioré sa préparation en quadruplant le rendement.

» On emploie 40^g aniline, 34^g NO^2Na, 120$^{cm^3}$ HCl 22°, eau et glace 200^g; le diazo formé est copulé à 0°; avec une solution de 42^g $C^6H^5.OH$, 20^g KOH, 200$^{cm^3}$ eau; il se forme par agitation un précipité jaune clair qu'on filtre, essore et purifie par cristallisations dans l'alcool. On obtient finalement 65^g de produit pur fusible à 148° (rendement théorique 85^g; rendement par la méthode Mazzara 15^g, fusible à 142°).

» *Phénolbidiazobenzène.* — Ce corps s'obtient par simple mélange, en milieu alcalin, d'une solution aqueuse de $C^6H^5N^2Cl$ avec $C^6H^5.N^2.C^6H^4.OH$ p. (aniline 20^g, NO^2Na 17^g, HCl 22°-60$^{cm^3}$, eau et glace 200$^{cm^3}$, donnent $C^6H^5N^2Cl$, qu'on mélange à 43^g *p.*-oxyazobenzène dissous dans 200$^{cm^3}$ eau et 15^g KOH à 0°). On obtient un abondant précipité rouge brun qui est recueilli, purifié par cristallisations dans l'alcool; on a finalement 15^g de produit pur fusible à 123°-124° (théorie 60^g); une certaine quantité de *p.*-oxyazobenzène échappe à la réaction.

» Le phénolbidiazobenzène peut s'obtenir dans de bien meilleures conditions par copulation de 2^{mol} $C^6H^5N^2Cl$, sur 1^{mol} $C^6H^5.OH$. En partant de 15^g $C^6H^5N^2.Cl$ dans 150^g eau et glace, phénol 5^g, KOH 8^g, eau et glace 100^g, on obtient 13^g produit pur fondant à 123°-124° (théorie 16^g).

» Le phénolbidiazobenzène est cristallisé en paillettes rouge brun, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et la benzine, un peu soluble dans l'alcool à 93°, davantage dans l'alcool absolu, très soluble dans les solutions alcalines. Il répond à la formule $(C^6H^5N^2)^2.C^6H^3OH$.

» Ce corps a déjà été obtenu par Griess en faisant agir le carbonate de potassium sur le chlorure de diazobenzène. J'ai constaté qu'il se formait également par l'action de la potasse caustique sur le même corps; ces réactions décomposent, en effet, le chlorure de diazobenzène en donnant du phénol qui s'unit au fur et à mesure de sa formation avec le chlorure de diazobenzène non décomposé.

» Le nitrate de diazobenzène réagissant sur le paraoxyazobenzène en solution potassique, le chlorure de diazobenzène agissant sur l'acide paraoxybenzoïque donnent naissance au même composé; mais le mode de formation le plus avantageux consiste, d'après nos expériences, à faire agir 2^{mol} $C^6H^5N^2Cl$ sur 1^{mol} $C^6H^5.OH + 2KOH$.

» Ce phénolbidiazobenzène a la constitution suivante :

$$\begin{array}{l} OH \\ \text{(noyau)} - N = N - C^6H^5 \\ N = N - C^6H^5 \end{array}$$

» En comparant les points de fusion du corps obtenu par Griess, ou par les deux méthodes que j'ai employées, on trouve des différences (Griess avait indiqué 131) que j'ai cherché à éclaircir. En réalité ces différences proviennent de purifications insuffisantes. En effet, le phénolbidiazobenzène, obtenu par une quelconque des trois méthodes, quand il est complètement purifié par un grand nombre de cristallisations dans l'alcool, fond à 123°. Ce point de fusion ne varie pas par un chauffage de 3 heures à 80°, ni par dissolution dans KOH et précipitation par HCl.

» *Formation du phénoltridiazobenzène.* — Pour obtenir ce corps j'ai fait réagir successivement :

1° $C^6H^5N^2Cl + (C^6H^5N^2)^2C^6H^3OK$,

2° $2(C^6H^5N^2Cl) + C^6H^5N^2C^6H^4OK + KOH$,

3° $3(C^6H^5N^2Cl) + C^6H^5OK + 2KOH$.

» Les résultats ont été nuls et, en variant les conditions de la réaction, on n'a obtenu aucune trace de phénoltridiazobenzène.

» Les analyses ont prouvé qu'il se formait : soit du *p.*-oxyazobenzène

$$C^6H^5N^2.C^6H^4OH$$

fondant à 148°; soit du phénolbidiazobenzène

$$(C^6H^5N^2)^2.C^6H^3.OH$$

fondant à 123°.

» On a trouvé pour le dosage de l'azote dans les produits provenant de :

	N pour 100.	Calculé pour bidiazo.	Calculé pour tridiazo.
$(3C^6H^5N^2Cl + C^6H^5.OH)$...........	18,65	18,54	20,60
$[C^6H^5N^2Cl + (C^6H^5N^2)^2.C^6H^3.OH]$..	18,83	»	»

» *En résumé*, par action directe de 1^{mol} de chlorure de diazobenzène sur 1^{mol} de phénol on obtient du paraoxyazobenzène; 2^{mol} de chlorure de dia-

zobenzène forment avec 1^{mol} de phénol du phénolbidiazobenzène en quantité sensiblement théorique. La formation de ce corps représente la limite de la copulation; le phénoltridiazo n'a pu être obtenu dans aucun cas. »

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Modifications de la radiation des centres nerveux sous l'action des anesthésiques.* Note de MM. **Jean Becquerel** et **André Broca**, présentée par M. Becquerel.

« On sait que les végétaux soumis à l'action du chloroforme n'émettent plus de rayons N (Édouard Meyer, 11 janvier 1904) et que cette action s'étend aux sources inorganiques telles que le sulfure de calcium et le sable préalablement insolés (Jean Becquerel, 9 mai 1904). L'émission de ces corps est presque totalement suspendue pendant l'action des vapeurs d'anesthésiques (chloroforme, éther, protoxyde d'azote). Il était intéressant de voir ce que devient, sous l'action de ces mêmes anesthésiques, le rayonnement des centres nerveux.

» Nous avons soumis des chiens à l'action des vapeurs d'éther ou de chloroforme, et de la solution de chloral-morphine habituelle en injection intrapéritonéale par la méthode de Richet. Nous avons alors observé des phénomènes variables suivant la période de la narcose et qui ont été en gros les mêmes avec tous les anesthésiques; nous avons cependant constaté quelques différences sur lesquelles nous insisterons.

» Comme on doit s'y attendre, c'est la substance cérébrale qui est essentiellement touchée par les anesthésiques.

» Dans la période d'excitation du début de l'anesthésie, le cerveau émet des rayons N en quantité énorme. L'observation se fait très aisément par la diminution d'éclat du sulfure de calcium, placé à l'extrémité d'un tube de plomb, lorsque ce tube passe au-dessus d'une scissure cérébrale (André Broca, 9 mai 1904). Ce phénomène d'excitation existe, comme on le sait, dans l'action des vapeurs anesthésiques sur les matières inorganiques (Jean Becquerel, *loc. cit.*).

» Quand l'anesthésie devient plus profonde, les phénomènes changent. D'abord le cerveau n'émet plus de rayons N d'une manière sensible; on ne distingue plus les scissures quand on promène le tube sur le crâne. Ensuite, on voit apparaître des rayons N_1. Dans ce cas, on voit la luminosité augmenter quand on passe sur une scissure, et aussi quand on éloigne le

tube du cerveau. Nous allons indiquer maintenant les différences que présentent à ce point de vue les divers anesthésiques.

» Avec l'*éther*, l'émission des rayons N_1 ne se produit qu'au moment où la vie de l'animal est en danger. La première fois que nous les avons vus, nous avons été obligés de faire une énergique respiration artificielle pour ramener l'animal à la vie. La seconde fois, huit jours plus tard, l'animal est mort malgré tous nos efforts.

» Avec le *chloroforme* l'émission des rayons N_1 se prolonge pendant tout le temps de la narcose profonde, même dans les cas où l'animal se réveille de lui-même. Mais cette émission ne se fait pas d'une manière continue, elle présente d'abord des oscillations irrégulières. Les rayons N apparaissent souvent à la place des rayons N_1, ou inversement, sous l'œil même de l'observateur. Ces oscillations ont, en général, une durée de l'ordre de la minute. Au bout d'un certain temps, le régime permanent des rayons N_1 s'établit et se maintient, sans oscillations, jusqu'au moment où, l'animal se réveillant, les rayons N reparaissent.

» Avec le *chloral* nous avons observé les mêmes faits, avec de petites variantes. Les rayons N_1 ont apparu excessivement vite, le régime permanent a duré 30 minutes, et nous avons observé pendant le réveil du chien des oscillations entre rayons N et rayons N_1 analogues à celles du début de l'action du chloroforme.

» Nous avons perdu deux animaux par l'anesthésie pendant ces expériences, l'un par l'éther et l'autre par le chloroforme. Dans les deux cas, nous avons observé une émission de rayons N par le cerveau après l'arrêt du cœur et de la respiration. Cette émission dans le cas de l'éther a duré 10 minutes. L'excitation électrique a fait réapparaître des rayons N, puis des rayons N_1. Enfin, l'excitabilité électrique disparaissant, le rayonnement a définitivement cessé.

» La moelle épinière subit des variations beaucoup moins grandes que le cerveau. Son observation est très facile grâce à l'existence des centres d'activité décrits précédemment (André Broca et A. Zimmern, 16 mai 1904).

» On ne trouve aucune modification appréciable pour les rayons émis par la moelle dans la première période d'excitation. Les centres continuent à se distinguer des parties voisines comme précédemment et ne semblent pas rayonner davantage.

» Avec l'*éther*, au moment de l'émission des rayons N_1 par le cerveau, la moelle a une émission très diminuée, peut-être même par instants supprimée, de rayons N ; nous n'avons pas, dans ce cas, observé de rayons N_1.

» Avec le *chloroforme* et le *chloral*, nous avons observé, par instants très fugaces, la production de rayons N_1 par la moelle. Il n'y a aucun synchronisme entre l'émission des rayons N_1 par le cerveau et par la moelle. Ceux-ci n'apparaissent jamais que longtemps après ceux du cerveau et disparaissent longtemps avant eux; ils semblent caractériser une période de narcose très profonde.

» Après cessation de la respiration et arrêt du cœur, on observe encore des rayons N normaux sur la moelle pendant un temps de l'ordre d'une demi-heure.

» Nous tirerons de ces expériences tout d'abord des conclusions pratiques :

» 1° Quand, dans l'anesthésie, on voit apparaître des rayons N, sur la moelle, ou seulement qu'on ne peut plus distinguer sur celle-ci ses centres d'activité, l'animal est en danger.

» 2° La cessation de tout rayonnement des centres nerveux prolongée pendant quelques minutes est un signe de mort certaine.

» Au point de vue théorique, il est probable que les anesthésiques agissent directement sur l'émission des rayons N, comme dans le cas des sources inorganiques et des végétaux, mais cette action est insuffisante pour expliquer l'apparition des rayons N_1. Pour rendre compte de ceux-ci, on peut se poser la question suivante : N'y a-t-il pas, pendant le fonctionnement normal du cerveau, superposition de rayons N et N_1 ? Les anesthésiques atteindraient exclusivement les centres de production de rayons N. Mais il est intéressant aussi de rapprocher ces faits de ceux qui ont été observés dans les phénomènes d'inhibition par MM. Charpentier et Édouard Meyer (28 mars 1904). Ces auteurs ont en effet vu, sur le cœur, que l'excitation inhibitrice était accompagnée de rayons N_1. Si nous admettons la généralité de cette action, nous sommes conduits à nous poser cette question : les phénomènes d'anesthésie ne sont-ils pas dus à l'excitation active par le poison de certains centres inhibiteurs, qui suppriment par inhibition active les sensations?

» Nous nous proposons d'étudier expérimentalement la valeur de ces hypothèses. »

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur une preuve physique de l'adaptation entre les agents naturels et leurs organes percepteurs.* Note de M. **Augustin Charpentier**, présentée par M. d'Arsonval.

« Nous avons déjà constaté, d'une part pour les substances toxiques, d'autre part pour plusieurs extraits d'organes, qu'il y avait une sorte de résonance, se traduisant par un renforcement spécifique dans l'émission de rayons N, quand ces substances étaient approchées des organes ayant pour elles une affinité physiologique particulière ou présentant avec elles une analogie de nature [1]. On peut aller plus loin dans cette voie et se

---

[1] Voir *Comptes rendus*, 21 mars et 11 avril 1904.

demander si un renforcement spécifique analogue ne se produit pas quand on met, en présence d'un organe sensoriel ou des centres nerveux correspondants, *l'excitant physique capable d'agir sur eux.*

» Dans l'ordre de l'*olfaction,* par exemple, on peut faire un écran phosphorescent ayant pour base une substance odorante (laquelle, nous l'avons montré, émet par elle-même des rayons N); on peut prendre soit une tablette de camphre recouverte d'une tache de sulfure sur une de ses faces, soit un petit flacon plat renfermant une essence et sur une paroi duquel est disposée pareillement une tache phosphorescente. Or un tel écran voit sa luminosité augmenter vis-à-vis des centres nerveux, principalement de certains d'entre eux, mais les points qui l'influencent le plus sont ceux que nous pouvons nommer *points olfactifs,* dont nous avons précédemment signalé la propriété de renforcer l'odorat quand ils sont excités par des rayons N : partie supérieure du nez, glabelle, partie médiane du crâne, voisine de la suture fronto-pariétale [1].

» Recherchons le même effet sur les organes de la *vision.* Nous formerons un écran renforçateur à base lumineuse en prenant une petite lampe à incandescence de faible intensité et sous-voltée, de manière que, tout en éclairant un peu, elle ne donne qu'une augmentation de chaleur extrêmement lente et incapable de gêner l'expérience; cette lampe sera recouverte d'un papier noir et opaque muni extérieurement d'une tache phosphorescente. Or, cet écran brillera, comme tout à l'heure, vis-à-vis de certaines parties du système nerveux, mais notablement plus fort vis-à-vis des *points visuels,* c'est-à-dire des points reconnus pour influencer la vision sous l'action des rayons N, et manifestant, d'ailleurs, une activité spéciale à la suite des excitations visuelles : œil, partie moyenne de l'intervalle compris entre les bosses pariétales et le sommet de l'occipital, partie postérieure de la suture sagittale.

» A s'en tenir pour le moment aux deux sens précédents, pour lesquels les localisations nerveuses sont les plus nettes, on peut tirer de ces faits plusieurs conclusions intéressantes : la première, c'est que les centres nerveux sensoriels sont *spécifiquement différents* les uns des autres sous certains rapports, puisqu'ils ne réagissent pas physiquement de la même façon dans des circonstances semblables; la seconde, c'est qu'il y a une certaine adaptation, non seulement entre les agents physiques et les agents sensoriels destinés à les recevoir, mais *entre ces agents et les centres nerveux* qui les perçoivent après réception de l'organe sensoriel; la troisième, et peut-être la plus importante, c'est *qu'il y a certaines propriétés communes, impliquant quelque analogie de nature, entre les excitants sensoriels et les organes nerveux périphériques ou centraux affectés à leur perception,* puisqu'ils font preuve, par suite de cette sorte de résonance spécifique, de propriétés émissives analogues. »

---

[1] Voir *Comptes rendus,* 29 février 1904.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Action des rayons N sur des phénomènes biologiques.* Note de MM. **M. Lambert** et **Ed. Meyer**, présentée par M. d'Arsonval.

« Nous avons recherché depuis quelque temps l'action sur les végétaux et les ferments des rayons N, dont l'influence sur les phénomènes vitaux, signalée déjà par M. Charpentier, a été étudiée aussi par M. Ch. Richet.

» On ensemence dans une série d'éprouvettes semblables, sur du coton humide, des graines de cresson alénois. La moitié de ces éprouvettes est placée dans un bocal renfermant de l'eau pure, l'autre moitié dans un bocal semblable contenant de l'eau salée. Les deux bocaux, placés côte à côte, se trouvent soumis aux influences identiques de la chaleur, de la lumière, etc. Les germinations s'accomplissent donc dans des conditions aussi semblables que possible, sauf, pour les premières, la soustraction, dans la limite du possible, aux rayons N extérieurs. Au début, on ne perçoit pas de différence bien sensible, mais, lorsque les tiges sont un peu levées, celles soustraites aux rayons N (eau pure) sont plus grêles et plus élancées que celles soumises à l'action de ces rayons. Les feuilles présentent une teinte un peu plus foncée. En somme, à l'intensité près, car il s'agit de différences très légères, les rayons N paraissent agir sur l'activité protoplasmique comme les rayons lumineux, c'est-à-dire qu'ils diminuent son intensité. Il est toutefois remarquable que ces phénomènes sont fugitifs et ne s'observent qu'à un certain stade de la croissance.

» Pensant qu'il y avait là un phénomène général, nous avons cherché à en obtenir une appréciation numérique en nous adressant à la fermentation alcoolique, mais la difficulté de maintenir, malgré des conditions en apparence aussi semblables que possible, deux fermentations rigoureusement identiques pendant toute leur durée, ne nous a pas permis d'obtenir jusqu'ici des conclusions bien précises. Les ferments solubles nous ont donné des résultats mieux déterminés. Nos expériences ont été exécutées avec de l'amylase, de la salive et de l'invertine. Pour les fermentations à l'étuve, le dispositif précédent s'est montré inutilisable, l'accès des rayons N étant empêché sur cinq parois. Au contraire, des digestions de fécule par la salive (tubes de Glinski-Walter), opérées dans le laboratoire, décèlent l'action ralentissante des rayons N. En plaçant à l'étuve, à 42°, des ballons où s'accomplissaient les fermentations dans des vases renfermant des sources de rayons N (ressorts d'acier), vases eux-mêmes complètement entourés d'eau pure afin d'éliminer les rayons extérieurs, nous avons constaté des différences à l'avantage des ballons témoins non soumis à de semblables rayons.

» *Expérience.* — Huit ballons sont placés pendant 1 heure à l'étuve à 42°. Ils renferment chacun 40^{cm^3} de solution d'amidon soluble à 1 pour 100 et 1^{cm^3} de salive mixte fraîche filtrée. Deux reçoivent la lumière du jour et les rayons N éventuels (ballons dans l'eau salée), deux la lumière sans rayons N (ballons dans l'eau pure), deux sont à l'obscurité, deux sont à la lumière sans rayons N éventuels, mais placés sur des ressorts d'acier émettant des rayons N. Les six premiers ballons renfermaient à la fin de l'expérience une quantité de sucre réducteur correspondant à 0,163 de glucose, les deux derniers à 0,159.

» Cette expérience maintes fois répétée nous a donné des résultats semblables. Les rayons N ont donc sur l'activité des ferments solubles comme sur la végétation une influence ralentissante mais extrêmement faible.

» Quoi qu'il en soit, ces faits sont à rapprocher de ceux signalés il y a longtemps par M. Duclaux. Ce dernier, en effet, avait remarqué, en même temps que l'action ralentissante de la lumière, l'emmagasinement de cette action dans des vases insolés. Ces importantes observations étaient restées sans interprétation. On peut se demander si l'effet de la lumière et surtout les phénomènes d'emmagasinement ne seraient pas précisément dus, en partie tout au moins, aux nouvelles radiations. Nous avons été toutefois frappés de ce fait que les différences observées par M. Duclaux étaient beaucoup plus fortes que celles de nos expériences. Peut-être pourrait-on invoquer la part prépondérante exercée par la lumière même dans cette action ralentissante (oxydation du ferment?). Des tentatives dans cette direction, sur lesquelles il y aura lieu de revenir, semblent plaider en faveur de cette manière de voir. »

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur des cas d'expulsion rapide de calculs par la d'arsonvalisation.* Note de M. **A. Moutier**, présentée par M. d'Arsonval.

« Dans un travail antérieur [1] nous avons montré, le premier, combien les courants de haute fréquence pouvaient avoir une heureuse influence dans le traitement des lithiases; depuis les électro-thérapeutes, qui se sont occupés de cette question, sont venus confirmer que ce mode d'électrisation semblait devoir constituer un excellent traitement de ces affections et qu'il pouvait même arriver à les guérir, mais ils firent des réserves sur les

(1) A. Moutier, *Essai sur le traitement des lithiases, à l'aide des courants de haute fréquence* (*Soc. franç. d'Électrothérapie*, 1898).

cas d'expulsion immédiate de calculs, après quelques séances de haute fréquence, et ils n'auraient jamais observé cette action expulsive, dont nous avions rapporté des exemples dans notre premier travail.

» Or, depuis, nous avons observé quelques faits qui sembleraient établir qu'il ne s'agit pas d'une simple coïncidence, mais que les courants de haute fréquence auraient une action expulsive, au moins dans certains cas.

» En effet, d'une part nous avons assez souvent constaté chez des artérioscléreux, que nous soumettions exclusivement à l'autoconduction pour abaisser leur pression artérielle, une émission de graviers et quelquefois de petits calculs urinaires, à la suite des premières séances de d'arsonvalisation.

» D'autre part, nous avons soigné deux malades, chez lesquels l'expulsion des calculs suivit presque immédiatement la première application électrique, ainsi que vont le montrer deux observations.

» I. En 1901, M. W., âgé de 52 ans, s'est présenté à nous avec des douleurs très vives dans la région lombaire et présentant tous les caractères des douleurs que l'on rencontre dans la colique néphrétique; mais le malade se plaignait en même temps de douleurs telles dans la région vésicale que l'on devait craindre la présence d'un calcul dans la vessie. Dans ces conditions, nous avons envoyé notre malade chez un de nos confrères, spécialiste, pour que celui-ci fasse un examen de la vessie. Le malade revint le lendemain, notre confrère ayant constaté que la vessie ne contenait aucun calcul; nous fîmes immédiatement une séance d'électricité, qui se composa d'une séance de d'arsonvalisation et d'une application de courant de haute fréquence et de haute tension dans la région de la colonne vertébrale, en insistant particulièrement sur la partie lombaire, ceci pour calmer les douleurs et relever la pression artérielle qui était abaissée. Le malade nous quitta ne souffrant plus et rentra chez lui. Mais, dans le trajet de chez nous à chez lui, il ressentit une vive envie d'uriner qui le força à s'arrêter pour satisfaire ce besoin, la première partie de la miction se passa sans incident, mais bientôt il ressentit une douleur très vive dans l'urètre et la miction s'arrêta; rentré chez lui il constata à l'extrémité de l'urètre la présence d'un calcul qu'il ne rendit que le lendemain, calcul d'acide urique de la grosseur d'un petit haricot. Ayant fait encore quelques séances d'électrisation, le malade ne rendit plus de calculs; il n'a suivi depuis aucun traitement et n'a jamais eu de nouvelle colique néphrétique.

» II. Au mois de janvier 1904, M. Z., âgé de 55 ans, se présentait à nous dans des conditions absolument semblables à celles du malade précédent; nous lui avons de suite appliqué le même traitement et, le soir, le malade rendit deux calculs également d'acide urique et de la grosseur d'un petit pois; il rendit encore du gravier le lendemain matin.

» Il semble vraisemblablement qu'il ne s'agit pas là de simples coïnci-

dences mais que, *dans certains cas, tout au moins,* les courants de haute fréquence auraient une action expulsive. »

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *De la stérilisation du liège.* Note de M. **F. Bordas**, présentée par M. d'Arsonval.

« Le développement de certaines muscédinées, telles que l'*Aspergillus niger,* le *Penicillium glaucum,* dans les infractuosités du liège femelle, et l'envahissement plus ou moins profond du tissu cellulaire par les filaments mycéliens de ces moisissures provoquent dans les bouchons issus de planches ainsi contaminées la formation de principes volatils qui se communiquent aux liquides en contact avec ces bouchons.

» Lorsque les bouchons sont traversés par de nombreux canaux médullaires dans lesquels se sont développés les filaments mycéliens de l'*Aspergillus niger* on peut, avec un peu d'habitude, reconnaître à l'odorat les bouchons qui donneront ultérieurement le goût de bouchon aux liquides.

» Mais il n'en est plus de même lorsque le liège est sain d'aspect et que les filaments mycéliens ont pénétré dans l'intimité du tissu cellulaire.

» On conçoit qu'il suffise de quelques spores pour que, lorsque les conditions favorables au développement des moisissures se trouveront réalisées, ces champignons envahissent tout le liège et communiquent aux liquides le goût désagréable bien connu.

» Tous les procédés actuels pour assainir et blanchir le liège, tels que ébullition en présence d'hypochlorites, de chlore gazeux, d'acide sulfureux, etc., sont sans action sur les moisissures contenues dans les canaux médullaires du liège et *a fortiori* sur les filaments mycéliens intracellulaires. Il faut détruire tous les germes des moisissures, et cela dans toute la masse du liège, et faire disparaître en outre les principes odorants déjà formés qui préexistent dans les lièges malades.

» On y arrive en stérilisant le liège dans le vide. On place les bouchons dans une enceinte chauffée à 120° pendant 10 minutes environ; on fait ensuite le vide, puis on rétablit la pression en laissant pénétrer de la vapeur d'eau, que l'on porte ensuite à la température de 130° pendant 10 minutes.

» Les bouchons ainsi traités sont toujours stériles et ne donnent plus de mauvais goût. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de l'action lipolytique du cytoplasma de la graine de ricin.* Note de M. **Maurice Nicloux**, présentée par M. A. Haller.

« J'ai montré précédemment [1] que la dissociation, obtenue par des moyens mécaniques, des éléments cellulaires de l'albumen de la graine de ricin permet de localiser sur le cytoplasma l'action saponifiante si remarquable de la graine entière.

» Cette action lipolytique qui s'effectue, d'une part, en présentant un maximum d'activité à la température de 35° environ et qui, d'autre part, ne met en jeu que de petites quantités de cytoplasma vis-à-vis de la quantité de substance à transformer, fait penser à une action diastasique.

» Dès lors il était intéressant de se demander si les propriétés générales des diastases, si les lois qui régissent leur action, telles que nous les ont fait connaître les travaux de Duclaux, Tammann, Brown, Victor Henri, se vérifieraient en ce qui concerne l'hydrolyse des substances grasses par le cytoplasma. C'est cette étude que j'ai entreprise et dont je donne aujourd'hui les premiers résultats.

» 1. Action de la température. — Deux cas peuvent se présenter :

» *a.* Le cytoplasma *seul* en suspension dans l'huile subit l'action d'une température croissante. On constate, dans ces conditions, une résistance très marquée à l'action de la chaleur; l'activité du cytoplasma n'est nullement modifiée entre 40° et 100°, et même pour la température de 100° maintenue pendant 20 heures.

» Pour les températures supérieures à 100°, en représentant, par exemple, par 10 l'activité initiale, on trouve, après un séjour de :

15 minutes à 110°	10	15 minutes à 130°	1,8
15 minutes à 120°	6,85	15 minutes à 150°	1,05

» *b.* Le cytoplasma en suspension dans l'huile, puis additionné d'eau acidifiée (acide acétique), c'est-à-dire effectuant une saponification, subit l'action d'une température régulièrement croissante. On reconnaît alors que l'élévation de température favorise l'action saponifiante jusqu'aux

---

[1] *Sur un procédé d'isolement des substances cytoplasmiques* et *Sur le pouvoir saponifiant de la graine de ricin* (*Comptes rendus,* même Tome, p. 1112 et 1175).

environs de 35°; à partir de celle-ci, l'action est retardée. La température de 55°, maintenue 10 minutes, arrête la saponification.

» Ces résultats correspondent à ce que nous savons des diastases chauffées, soit à l'état sec, soit en cours d'action.

» 2. Étude de la vitesse de saponification. — 1° *Le cytoplasma reste comparable à lui-même pendant toute la durée de la saponification.* Voici le type d'expérience qui le démontre.

» On prend 25^{g} d'huile de coton, $0^{g},2$ de cytoplasma (considéré à l'état sec, mais, en réalité, en suspension dans l'huile), 10^{cm^3} d'acide acétique à 6 pour 1000; on trouve :

» Après une demi-heure, proportion saponifiée pour 100 : $A = 30,55$.

» On partage la masse en deux, on ajoute à l'une d'elles $12^{g},5$ d'huile, 5^{cm^3} d'acide acétique à 6 pour 1000, et on laisse continuer la saponification; la quantité de cytoplasma qui agit n'est plus alors que de $0^{g},1$; on trouve :

» Après une demi-heure, proportion saponifiée pour 100 : $B = 31,35$.

» D'autre part, on prend 25^{g} d'huile, $0^{g},1$ de cytoplasma, 10^{cm^3} d'acide acétique à 6 pour 1000; on trouve :

» Après une demi-heure, proportion saponifiée pour 100 : $C = 17,05$.

» Si le cytoplasma reste comparable à lui-même, on doit avoir

$$C = B - \frac{A}{2}.$$

» C'est ce que l'expérience vérifie avec une approximation suffisante.

» 2° *Action des produits de la réaction sur la vitesse de saponification.* — Toutes choses égales d'ailleurs, la glycérine et les acides gras exercent une action retardatrice.

» 3° *Influence de la quantité de cytoplasma sur la vitesse de saponification.* — Pour de petites quantités de cytoplasma agissant en un temps très court, la quantité d'huile saponifiée en un temps donné est proportionnelle à la quantité de cytoplasma.

» 4° *Loi exprimant la vitesse de saponification.* — D'après Victor Henri, si a représente la quantité de substance à transformer au début de l'expérience, x la quantité transformée au temps t, m et n deux constantes caractéristiques de la substance diastasique, la valeur de la constante de vitesse K est donnée par l'équation

$$K = \frac{a}{t}\left[(m-n)\frac{x}{a} + n\,L\frac{a}{a-x}\right] + \frac{1}{t}\,L\frac{a}{a-x};$$

dans le cas où $m = n$, on a

$$K = \frac{1}{t}(1 + ma)\,L\frac{a}{a-x}$$

et, toutes conditions expérimentales restant les mêmes,

$$K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x},$$

formule qui correspond, comme on le sait, à l'action hydrolysante des acides, à condition de laisser constantes, au cours d'une expérience, les proportions relatives d'huile et d'eau.

» Voici les résultats d'une expérience faite à la température de 18° :

Durée.	Proportion d'huile saponifiée (x) pour 100 (a).	Valeur de $K_1 \times 10^2$.
30 minutes	23,6	0,388
45 »	33,1	0,387
60 »	40,4	0,375
90 »	54,8	0,382
127 »	67,0	0,392
150 »	73,2	0,381
210 »	85,5	0,399
450 »	94,4	0,278

» La valeur de K_1 est donc remarquablement constante dans le cas d'une saponification rapide atteignant 95 pour 100 environ en 7 heures 30 minutes.

» Pour des saponifications durant 24 heures, la valeur de K_1 baisse sensiblement en fonction du temps.

» *Conclusions.* — Ainsi donc, l'action de la température, la constance d'action du cytoplasma, l'action des produits de la réaction, la proportionnalité entre la quantité de cytoplasma et la quantité d'huile saponifiée, la loi qui exprime la vitesse de saponification [1] montrent qu'il y a parallélisme complet entre le cytoplasma et les diastases (invertine, émulsine, amylase, trypsine, maltase) [2].

» Nous montrerons prochainement qu'une propriété inattendue (action de l'eau) distingue le cytoplasma de *toutes les diastases connues.* »

---

(1) On pourrait ajouter à ces cinq caractères déjà si nets un sixième, à savoir : le chloroforme, l'arsénite de soude sont sans action ou à peu près sur le pouvoir saponifiant du cytoplasma.

(2) On trouvera la bibliographie dans les *Comptes rendus de la Société de Biologie*, t. LVI, mai 1904.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les propriétés hydrolysantes de la graine de ricin.* Note de MM. **Ed. Urbain** et **L. Saugon**, présentée par M. A. Haller.

« En répétant, pour les confirmer, les expériences de MM. W. Connstein, E. Hoyer et H. Wartenberg d'une part, et de M. Nicloux [1] d'autre part, nous avons été amenés à rechercher si la graine de ricin n'avait pas une action hydrolysante plus générale, et nos essais nous ont conduits aux résultats suivants : 1° la graine de ricin, à l'état de repos, saccharifie l'amidon; 2° elle intervertit le saccharose; 3° les deux propriétés appartiennent au cytoplasma.

» A. *Saccharification de l'amidon.* — On a fait les expériences suivantes :

» *a.* 10^g de graines de ricin sont broyés avec 100^g d'eau acidulée par $0^{cm^3},3$ d'acide acétique cristallisable; après 24 heures, le liquide ne réduit pas la liqueur de Fehling.

» *b.* 100^g d'empois d'amidon avec $0^{cm^3},3$ d'acide acétique ne donnent, après 24 heures, aucune réduction de la liqueur de Fehling.

» *c.* 10^g de graines de ricin sont broyés avec 100^g d'empois et $0^{cm^3},3$ d'acide acétique cristallisable. On a constaté, avec la liqueur de Fehling, après 24 heures, la formation de $0^g,60$ de sucre. Or, par un dosage préliminaire, on savait que 100^{cm^3} d'empois, saccharifiés avec de l'acide sulfurique dilué, donnaient $5^g,50$ de sucre. Il en résulte que la graine de ricin a saccharifié 10,9 pour 100 de l'empois; les expériences *a* et *b* excluent une action de l'acide acétique.

» Ces expériences, répétées avec une quantité de cytoplasma égale à celle contenue dans la graine employée, ont donné des résultats identiques.

» B. *Interversion du saccharose.* — Les expériences *a* et *b* ont été répétées comme pour l'amidon, en substituant à l'empois $4^g,75$ de saccharose. Dans une troisième expérience, on a dissous $4^g,75$ de saccharose dans 150^g d'eau, on y a ajouté 10^g de graines de ricin et $0^{cm^3},3$ d'acide acétique. Après 24 heures de contact, on a constaté la formation de $1^g,58$ de sucre réducteur : 33 pour 100 du saccharose ont donc été intervertis par la graine de ricin, les expériences *a* et *b* excluant l'action de l'acide acétique.

» Ces expériences, répétées avec le cytoplasma, ont fourni des résultats identiques.

» Dans les dernières expériences que nous relatons, nous allons montrer que l'action de la graine ou du cytoplasma est capable de s'exercer simultanément sur les différentes matières hydrolysables étudiées : huile, amidon, sucre.

---

[1] Voir, pour la bibliographie de la question, la Communication de M. Nicloux, dans les *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 1175.

» *a.* 10g de graines sont broyés avec 100g d'huile, 50g d'eau et 0cm³, 3 d'acide acétique. Après 24 heures de contact, il y a formation de 90,8 pour 100 d'acides gras.

» *b.* 10g de graines sont broyés avec 150g d'eau contenant 4g,75 de sucre et 0cm³,3 d'acide acétique. Après 24 heures de contact, on a interverti 1g,58 de saccharose, c'est-à-dire 33 pour 100.

» *c.* 10g de graines sont broyés avec 100g d'huile et 50g d'eau contenant 4g,75 de sucre et 0cm³,3 d'acide acétique. Après 24 heures, le mélange contient 81,50 pour 100 d'acides gras et 0g,38 de sucre réducteur.

» Des expériences identiques, faites avec l'huile et l'empois, donnent des résultats comparables. Le cytoplasma de la graine de ricin donne également les mêmes résultats. »

PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur les modifications des constantes ergographiques dans diverses conditions expérimentales (alcool, sucre, anémie du bras, caféine, main droite et main gauche).* Note de Mlle **I. Ioteyko.**

« Il a été montré dans une Note précédente [1] que l'équation générale des ergogrammes de Mosso est une relation du troisième degré

$$\eta = \mathrm{H} - at^3 + bt^2 - ct,$$

η étant la hauteur de la contraction prise à chaque instant, H la hauteur de la contraction maxima (en millimètres), t le temps (unité = 2 secondes, les contractions se faisant d'habitude à ce rythme).

» Cette loi mathématique s'exprime ainsi qu'il suit dans le langage physiologique : la courbe ergographique se trouve à chaque instant sous l'influence de trois paramètres (les constantes) agissant pour leur propre compte.

» Ces trois constantes ou paramètres correspondent à des processus physiologiques et chimiques. La courbe de fatigue de Kronecker, qui est une droite, ne possède qu'une seule constante, et cette dernière mesure la fatigabilité prise dans un sens très général.

» La courbe ergographique, qui est parabolique, possède trois constantes, et elles correspondent à trois processus différents s'accomplissant pendant la fatigue.

---

[1] Ch. Henry et I. Ioteyko, *Sur l'équation générale des courbes de fatigue* (*Comptes rendus*, 24 août 1903).

» Déjà un premier examen avait permis de rattacher la constante positive b à l'action des centres nerveux, qui luttent contre la paralysie envahissant le muscle, et les deux constantes négatives a et c aux pertes de puissance musculaire; la constante c correspondrait à la consommation des hydrates de carbone, et la constante a à l'intoxication par les poisons musculaires issus des matières albuminoïdes.

» Il y avait donc lieu d'instituer toute une série d'expériences ergographiques, afin que l'expérience vînt confirmer ou contredire l'interprétation physiologique donnée aux paramètres. Si elle se vérifie, la méthode acquiert une haute importance comme méthode de recherche. Les expériences ont été faites sur mes élèves, étudiants à l'Université de Bruxelles, bien entraînés au préalable à l'ergographe.

» L'*alcool* à petite dose, dans la période d'excitation initiale, augmente le paramètre b et diminue le paramètre a. L'augmentation de b vient confirmer la supposition que ce paramètre correspond à l'excitation des centres nerveux. Quant à la diminution de a, elle serait la preuve d'une intoxication moins forte qu'à l'état normal. Cette constatation (vérifiée par les expériences suivantes) montre que l'alcool se comporte dans l'organisme comme un aliment, qui épargne les albuminoïdes et permet de fournir un supplément de travail, grâce au matériel de combustion qu'il représente. Les albuminoïdes étant décomposés en quantité moindre, les toxines diminuent.

» Le *sucre* est un aliment par excellence, et il n'est pas un excitant. Il doit donc diminuer a (toxines) sans augmenter b (action des centres). En donnant du sucre à une personne à jeun on constate un résultat presque schématique. Le paramètre b diminue par rapport à l'état d'inanition (laquelle s'accompagne d'habitude d'excitation cérébrale), le paramètre a (toxines) diminue aussi considérablement après l'ingestion de sucre, et le paramètre c (consommation des hydrates) diminue aussi. Pour interpréter c il faut mentionner que dans l'ergogramme-sucre le paramètre H (hauteur maxima) augmente; la diminution de c montre donc que la perte de puissance due à la consommation des hydrates de carbone diminue, c'est-à-dire qu'à chaque instant le glucose disponible augmente : ce qui devait être.

» Dans l'*anémie du bras* nous produisons des effets physiologiques inverses de ceux que l'on obtient dans l'expérience précédente : la circulation étant arrêtée, il n'y a plus d'apport de nouvelles quantités de glucose par le sang, et les substances toxiques produites par le travail musculaire restent sur place. Elles gardent tout leur pouvoir toxique, la réserve d'oxygène s'épuisant rapidement. Les ergogrammes-anémie très réduits comme grandeur, et présentant une modification accentuée dans la forme de la courbe, possèdent des paramètres changés dans le sens prévu par le raisonnement. Dans l'anémie locale, le paramètre a (toxines) est considérablement augmenté par rapport à l'état normal; b est augmenté (les centres envoient des excitations plus fortes pour vaincre la résistance opposée par les muscles); et c aussi est considérablement augmenté. H diminue, ce qui veut dire que la quantité disponible d'hydrates est diminuée et que leur consommation augmente.

» Après ces expériences, dont le résultat confirme pleinement la signification donnée au paramètre, j'ai entrepris des expériences de recherches. Je n'envisagerai ici que l'action de la caféine et les caractéristiques ergographiques de la main droite et de la main gauche.

» La *caféine* à petite dose ($0^{cg},20$) augmente tous les paramètres. La consommation d'hydrates de carbone augmente, mais aussi leur quantité disponible était plus grande. La caféine produit une décomposition plus grande de matières hydrocarbonées. Or, cette décomposition plus grande est due à une action excitante de la caféine sur les centres nerveux, et c'est par l'intermédiaire des centres nerveux qu'elle agit sur le muscle. Elle n'est donc pas un aliment, mais elle est un excitant (confirmation de l'opinion de Parisot). La caféine à plus haute dose (0,40 pris en 1 heure) paralyse les centres nerveux.

» *L'ergographie de la main droite et de la main gauche* a été l'objet d'un travail fait sur mes conseils par M. Schouteden ([1]) sur 25 personnes. L'examen mathématique de deux courbes les plus caractéristiques montre que la prédominance de force du côté droit est essentiellement musculaire et tient à une disponibilité plus grande d'hydrates de carbone. »

La séance est levée à 4 heures.

M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 9 mai 1904.

Institut de France. Académie des Sciences. Rapport présenté au nom de la Commission chargée du contrôle scientifique des opérations géodésiques de l'Équateur, dans la séance du 25 avril 1904, par M. H. Poincaré. Paris, Gauthier-Villars; 1 fasc. in-4°.

British Academy. Notice of motion to be laid before the International Association of Academies at its meeting in London in may 1904. (Propositions relatives à la publication d'un nouveau Thesaurus grec et d'un nouveau Dictionnaire pâli.) s. l. n. d.; 2 fasc. in-8°.

Notice sur les travaux scientifiques de M. Émile Haug. Lille, Le Bigot frères, 1903; 1 fasc. in-4°.

([1]) H. Schouteden, *Annales de la Société royale des Sciences médicales et naturelles de Bruxelles*, t. XIII, 1904.

Bains de mer d'Angleterre, par le Dr A. LABAT. Paris, J.-B. Baillière et fils, 1904; 1 fasc. in-8°.

Obras sobre mathematica do Dr F. GOMES TEIXEIRA, pub. por ordem de Governo português; vol. I. Coïmbre, 1904; 1 vol. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

The Alaska boundary, by GEORGE DAVIDSON. San-Francisco, 1903; 1 vol. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Avis sismiques de Romania, par St.-C. HEPITES, n° 1 (séismes 1-24). Bukarest, autographie de l'Institut météorologique, 1904; 1 fasc. in-4°.

M. le Ministre de Suisse en France transmet les cinq Opuscules suivants du Dr E. FISCHER :

Experimentelle kritische Untersuchungen über das prozentuale Auftreten der durch tiefe Kälte erzeugten Vanessen-Aberationen, von E. FISCHER. Zurich, Jacques Bollman, 1899; 1 fasc. in-4°.

Experimentelle Untersuchungen über die Vererbung erworbener Eigenschaften, von E. FISCHER, mit 1 Tafel u. 2 Figuren. Zurich, J. Neumann, 1901; 1 fasc. in-8°.

Lepidopterologische Experimental-Forschungen, von E. FISCHER. mit 1 Fig. u. 55 Abbildungen, I-III. Zurich, J. Neumann, 1901; 1 fasc. in-8°.

Natürliche und künstliche Umformung der Lebewesen, von E. FISCHER. Zurich, 1902; 1 fasc. in-12.

Weitere Untersuchungen über die Vererbung erworbener Eigenschaften, von E. FISCHER, mit 19 Abbildungen u. 2 Fig. Zurich, 1902; 1 fasc. in-8°.

Ipotesi dell'etere nella vita del Universo, per dott. OLINTO DE PRETTO, con prefazione del senatore GIOVANNI SCHIAPARELLI. Venise, 1904; 1 fasc. in-8°.

Zur Frage der Einführung einer internationalen Verkehrssprache, zusammengestellt im Auftrage des Weltsprachen-Zentralvereines für Steiermark, für den internationalen Kongress der Akademien der Wissenschaften in London 1904, vom 1 Schriftführer Ludwig Zamponi. Gratz, 1904; 1 fasc. in-8°.

Year-Book of the Royal Society of London, 1904. Londres, Harrison et fils, 1904; 1 vol. in-8°.

The John Crerar library ninth annual Report for the year 1903. Chicago, 1904; 1 fasc. in-8°.

Mémoires couronnés et autres Mémoires publiés par l'Académie royale de Médecine de Belgique, t. XVII. Bruxelles, 1904; 1 vol. in-8°.

United States geological Survey : Water-supply and Irrigation paper, nos 80-87; *Professional paper,* nos 9, 10, 13, 15. Washington, 1903; 7 fasc. in-8° et 5 fasc. in-4°.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 16 MAI 1904.

Instruction sur les paratonnerres, adoptée par l'Académie des Sciences : Instructions ou Rapports de 1784, 1823, 1854, 1867 *et* 1903. Paris, Gauthier-Villars, 1904; 1 vol. in-12. (100 exemplaires offerts par l'Éditeur.)

Institut de France. Académie des Inscriptions et Belles-Lettres. *Note de la Commission chargée d'examiner le projet tendant à la publication d'une édition critique du Mahabharata.* Paris, Firmin-Didot et Cie, 1904; 1 fasc. in-4°. (10 exemplaires.)

Institut Marey. *Hommage à M. Marey :* Discours de MM. Henri de Parville, d'Arsonval, Charles Richet, Marey, Gaston Paris, François-Franck, Leygues, Chauveau, Marey. Paris, Masson et Cie, 1902; 1 fasc. in-8°.

Rayons N, *recueil des Communications faites à l'Académie des Sciences,* par R. Blondlot, Correspondant de l'Institut; *avec des Notes complémentaires et une Instruction pour la confection des écrans phosphorescents.* Paris, Gauthier-Villars, 1904; 1 fasc. in-12.

Annales de l'Institut agronomique (*École supérieure d'Agriculture*); 2e série, t. III, fasc. 1. Paris, J.-B. Baillière et fils, 1904; 1 fasc. in-8°.

Actes de la Société linnéenne de Bordeaux ; 6e série, t. VIII. Bordeaux, J. Durand, 1903; 1 vol. in-8°.

Bulletin de la Société industrielle de Rouen; 32e année, n° 1, janvier-février 1904. Rouen, au siège de la Société; 1 fasc. in-4°.

La Revue électrique, publiée sous la direction de J. Blondin; 1re année, t. I, nos 1-8, 15 janvier-30 avril 1904. Paris, Gauthier-Villars; 8 fasc. in-4°.

La Terre tourne-t-elle ? Réponse à M. Anspach, par Ern. Pasquier. Bruxelles, A. Lefèvre, 1904; 1 fasc. in-8°.

Les visées de la Sismologie moderne, par de Montessus de Ballore. Louvain, Polleunis et Ceuterick, 1904; 1 fasc. in-8°.

The wherewithal, or new discoveries in cause and effect, by G.-W. Townsend. Philadelphie; 1 fasc. in-8°.

The American Law, a national journal of American legal lore, vol. IV, n° 4. Washington, 1904; 1 fasc. in-8°.